CONSTANȚA GHEORGHIU • LUCIA ANTONESCU • FLORICA ZĂLARU

CHIMIE

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI - 1982

Scanned with OKEN Scanner

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMINTULUI

Prof. dr. doc.
CONSTANȚA GHEORGHIU

Conf. dr.
LUCIA ANTONESCU

Lector dr.
FLORICA ZĂLARU

CHIMIE

PENTRU STUDENȚII ÎN SPECIALITĂȚILE FORAJUL SONDELOR ȘI EXPLOATAREA ZĂCĂMINTELOR DE PETROL ȘI GAZE, INGINERIE GEOLOGICĂ ȘI GEOFIZICĂ

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

Scanned with OKEN Scanner

Contribuția autorilor la elaborarea lucrării:

Capitolele: 1, 2, 3, 11 — *CONSTANȚA GHEORGHIU ȘI FLORICA ZĂLARU*
4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 — *LUCIA ANTONESCU*

Coordonator: prof. dr. doc. *CONSTANȚA GHEORGHIU*

Lucrarea a fost analizată și aprobată de colectivele de catedră, conducerile facultăților: „Tehnologia și chimizarea petrolului și gazelor" și „Tehnologia chimică", de conducerile institutelor: „Petrol și gaze Ploiești" și „Institutul politehnic București".

Redactor: *ANA GHEORGHIU*
Tehnoredactor: *ILINCA PROSAN*
Grafician: *NICOLAE SÂRBU*

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINSUL

1. STRUCTURA ATOMICĂ ŞI LEGEA PERIODICITĂŢII 7

1.1. Noţiuni despre structura atomului 7
1.1.1. Modele atomice 7
1.1.2. Concepţia mecanicii cuantice despre atom 13
1.2. Sistemul periodic şi structura învelişurilor electronice 15
1.2.1. Structura sistemului periodic al elementelor 16
1.2.2. Structura învelişurilor electronice 18
1.2.3. Spectrele de raze *X*. *Legea lui* Moseley 20
1.3. Variaţia proprietăţilor elementelor 22

2. LEGĂTURI CHIMICE 26

2.1. Legătura ionică (electrovalentă) 26
2.2. Legătura covalentă 29
2.2.1. Metoda legăturii de valenţă 31
2.2.2. Metoda orbitalilor moleculari 35
2.2.3. Legătura covalent-polară 37
2.3. Legătura covalent-coordinativă (dativă) 38
2.4. Legătura de hidrogen 39
2.5. Legături prin forţe van der Waals (Legături intermoleculare) 41
2.6. Energia de legătură 41
2.7. Legătura metalică 42

3. PROPRIETĂŢILE SUBSTANŢELOR 51

3.1. Proprietăţi electrice 51
3.1.1. Polarizarea moleculelor 52
3.1.2. Polarizarea reciprocă a ionilor 54
3.2. Proprietăţi magnetice 56

4. STĂRILE DE AGREGARE ALE MATERIEI. ECUAŢII DE STARE 60

4.1. Caracterele generale ale substanţelor în diferite stări de agregare 60
4.2. Starea gazoasă 61
4.2.1. Teoria cinetică a gazelor 61
4.2.2. Legile gazelor ideale 63
4.2.3. Ecuaţia de stare a gazelor ideale (Mendeleev-Clapeyron) . . . 65
4.2.4. Legea amestecurilor de gaze (Dalton) 65
4.2.5. Gaze reale 67
4.3. Starea lichidă 69

Scanned with OKEN Scanner

4.4. Starea solidă 74
4.4.1. Rețele cristaline 74
4.4.2. Clasificarea rețelelor cristaline, după natura legăturii chimice 79
4.5. Trecerea de la o stare de agregare la alta. Echilibre de fază.
Regula fazelor a lui Gibbs 84

5. NOȚIUNI DE TERMOCHIMIE ȘI CINETICĂ CHIMICĂ 87
5.1. Modalități generale de reacție 87
5.2. Calcule termochimice 89
5.3. Căldură de formare (entalpie de formare) 90
5.4. Cinetică chimică 90
5.4.1. Factorii care influențează viteza de reacție 93
5.4.2. Echilibrul chimic 98
5.4.3. Mecanisme ale reacțiilor chimice 102
5.4.4. Reacții catalitice. Catalizatori 104

6. SOLUȚII 107
6.1. Soluții de substanțe solide în lichide 109
6.1.1. Procesul de dizolvare în cazul substanțelor cristalizate. 109
6.2. Soluții de gaze în lichide 111
6.3. Soluții de lichide în lichide 112
6.3.1. Sisteme de lichide parțial miscibile 112
6.3.2. Proprietățile soluțiilor diluate de neelectroliți 114
6.3.3. Amestecuri de lichide complet miscibile 117
6.4. Comportarea electroliților în soluție 120
6.5. Disociația electrolitică a apei. Noțiunea de *p*H 122
6.6. Neutralizarea acizilor și bazelor 123
6.7. Hidroliza sărurilor 124

7. NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE 127
7.1. Procese electrochimice 127
7.1.1. Reacții de oxido-reducere 127
7.1.2. Seria de activitate a metalelor 128
7.1.3. Pilele electrochimice 129

8. COROZIUNEA MATERIALELOR 135
8.1. Coroziunea chimică a metalelor și aliajelor 136
8.1.1. Coroziunea în gaze 136
8.2. Coroziunea electrochimică 139
8.3. Factorii care influențează coroziunea pe suprafețele metalice 140
8.4. Metode de protecție împotriva coroziunii metalelor 142

9. FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ 145
9.1. Fenomene superficiale generale 145
9.1.1. Tensiunea superficială 145
9.1.2. Fenomene de capilaritate 150
9.2. Fenomene de sorbție. Adsorbție 154
9.2.1. Adsorbția pe suprafața lichidelor 154

Scanned with OKEN Scanner

9.2.2. Adsorbția pe suprafața solidelor 156
9.2.3. Adsorbția moleculară din soluții 162
9.2.4. Adsorbția electroliților 164
9.2.5. Adsorbția de schimb ionic 166

10. SISTEME DISPERSE 168

10.1. Sistemele coloidale liofobe 170
10.1.1. Proprietăți cinetic-moleculare ale solilor liofobi 171
10.1.2. Proprietăți optice ale sistemelor cu grad înalt de dispersie 175
10.1.3. Proprietăți electrocinetice ale solilor liofobi 177
10.1.4. Teoria micelară a structurii solilor liofobi 180
10.1.5. Stabilitatea sistemelor coloidale liofobe 182
10.2. Coloizi liofili 183
10.2.1. Coloizi micelari 184
10.2.2. Coloizi macromoleculari 184
10.2.3. Coagularea soluțiilor de compuși macromoleculari 185
10.3. Emulsii 188
10.3.1. Mecanismul acțiunii emulsionante a substanțelor superficial active . . 190
10.3.2. Mecanismul acțiunii emulsionante a emulgatorilor solizi 191
10.3.3. Dezemulsionarea 192
10.3.4. Emulsiile naturale din țiței 193
10.4. Agenți activi de suprafață 194

11. CHIMIA ELEMENTELOR ȘI A COMPUȘILOR LOR 197

11.1. Hidrogenul 197
11.2. Grupa I *A* din sistemul periodic 200
11.3. Grupa II *A* din sistemul periodic 205
11.4. Grupa III *A* din sistemul periodic 209
11.4.1. Borul 211
11.4.2. Aluminiul 214
11.4.3. Subgrupa galiului 217
11.5. Grupa IV *A* din sistemul periodic 218
11.5.1. Carbonul 220
11.5.2. Siliciul 226
11.5.3. Subgrupa germaniului 229
11.6. Grupa V *A* din sistemul periodic 232
11.6.1. Azotul 233
11.6.2. Fosforul 238
11.6.3. Subgrupa arseniului 241
11.7. Grupa VI *A* din sistemul periodic 245
11.7.1. Oxigenul 246
11.7.2. Subgrupa seleniului 252
11.8. Grupa VII *A* din sistemul periodic 258
11.9. Elementele tranziționale 264
11.9.1. Grupa III *B* din sistemul periodic 269
11.9.2. Grupa IV *B* din sistemul periodic 274
11.9.3. Grupa V *B* din sistemul periodic 278
11.9.4. Grupa VI *B* din sistemul periodic 281
11.9.5. Grupa VII *B* din sistemul periodic 285

Scanned with OKEN Scanner

11.9.6. Grupa VIII *B* din sistemul periodic 288
11.9.7. Subgrupa I *B* din sistemul periodic 293
11.9.8. Grupa II *B* din sistemul periodic 297

12. NOȚIUNI DE CHIMIA ȚIȚEIULUI 301

12.1. Țițeiul și gazele naturale 301
12.2. Dovezi chimice privind originea țițeiului 302
12.3. Mărimi ce caracterizează țițeiul 304
12.4. Clasificarea țițeiurilor 306
12.5. Derivatele țițeiului 307
12.5.1. Derivatele de țiței obținute prin prelucrare primară 307
12.5.2. Valorificarea superioară a unor produse de la prelucrarea primară a țițeiului 309

Bibliografie 310

Scanned with OKEN Scanner

1.

STRUCTURA ATOMICĂ ȘI LEGEA PERIODICITĂȚII

1.1. NOȚIUNI DESPRE STRUCTURA ATOMULUI

Concepția indivizibilității atomului a dăinuit pînă la sfîrșitul secolului al XIX-lea, cînd noile descoperiri ale fizicii au arătat că *atomul este un edificiu foarte complicat.* Astfel, electroliza și legile electrolizei au sugerat că sarcina electrică are o structură discontinuă. Sarcina purtată de ion este un multiplu al unei sarcini elementare numită electron (S t o n e y).

Studiul descărcărilor electrice în gaze rarefiate a dus la descoperirea razelor catodice, flux de particule încărcate negativ, care prin convenție s-au numit *electroni*, și a razelor canal denumite astfel deoarece apar în spatele canalelor practicate în catod. *Razele canal* (α) sînt *particule încărcate pozitiv.* Descoperirea razelor catodice reprezintă prima dovadă experimentală că *electronul este constituent universal al materiei.*

T h o m s o n calculează sarcina specifică a electronului,

$$-\frac{e}{m} = 1{,}759 \cdot 10^{11}\ \text{Ckg}^{-1},$$

iar M i l l i k a n determină sarcina electronului, e^-, (sarcina elementară):

$$e^- = 4{,}802 \cdot 10^{-10}\ \text{Franclin (ues CGS)} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{Coulombi.}$$

Din cele două mărimi s-a calculat masa de repaus a electronului, $m_e = 9{,}102 \cdot 10^{-31}$ kg ceea ce reprezintă aproximativ 1/1840 din masa atomului de hidrogen.

Descoperirea emisiei termoelectronice și a efectului fotoelectric sînt noi dovezi că *electronul este o particulă elementară.*

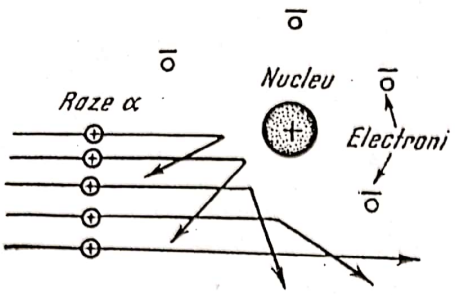
Un moment important în formarea concepției despre structura atomului îl constituie descoperirea razelor X și a radioactivității naturale.

Toate aceste descoperiri au condus la ideea că *electronul și particula* α *sînt constituenți ai materiei.*

1.1.1. MODELE ATOMICE

Avînd în vedere electroneutralitatea atomului, se impunea modul de repartiție al electronilor și al particulelor α în atom fapt ce a condus la elaborarea *de modele atomice.*

Scanned with OKEN Scanner



1.1. Deviația particulelor α de către nucleele atomice.

Primul model atomic aparține lui Thomson, după care atomul este o sferă omogenă indivizibilă de electricitate pozitivă, în interiorul căreia se găsesc electronii în număr egal cu numărul sarcinilor pozitive. Experiențele lui Lenard (razele catodice trec prin foițe metalice foarte subțiri și prin gaze fără a suferi prea mari deviații) sugerează că *atomul nu este compact*, iar celebrele experiențe ale lui Rutherford conduc la *modelul lacunar al atomului*. Rutherford bombardînd foițe metalice cu raze α constată că un număr foarte mare de particule rămîn nedeviate, un număr mic sînt ușor deviate, deci întîlnesc particule foarte ușoare și un număr foarte mic este întors din drum, ceea ce sugerează că au întîlnit o aglomerare de sarcini pozitive grele (fig. 1.1).

În urma experiențelor sale, Rutherford a ajuns la concluzia că sarcinile electrice pozitive și masa atomului sînt concentrate într-un anumit loc al atomului, iar electronii sînt răspîndiți în întregul volum ocupat de atom, concluzie care a condus la un nou model. După Rutherford atomul este alcătuit dintr-un sîmbure central numit *nucleu* în jurul căruia gravitează *pe orbite circulare electronii*. Forța centrifugă a electronilor în mișcare este echilibrată de forța de atracție coulombiană a nucleului.

O primă consecință a experienței lui Rutherford a fost aceea că a permis calcularea numărului de sarcini electrice pozitive conținute în atom (deoarece se cunoștea grosimea foiței, numărul particulelor anormal deviate și unghiul de deviere). S-a găsit pentru platină elementul cu $Z = 78$, un număr de sarcini electrice pozitive, 77,4, iar pentru cupru cu $Z = 29$, numărul sarcinilor pozitive era 29,13. De aici se desprinde semnificația fizică a numărului de ordine Z. *Numărul de ordine Z reprezintă numărul sarcinilor electrice pozitive conținute în nucleu*, număr egal cu cel al sarcinilor electrice negative, adică cu numărul electronilor ce gravitează în jurul nucleului.

Modelul lui Rutherford nu explică formarea spectrelor și însăși posibilitatea de existență a atomilor, deoarece în conformitate cu legile electrodinamicii clasice, electronul ca particulă încărcată electric, care se mișcă accelerat pe o orbită circulară sau eliptică, ar trebui să emită continuu radiații, energia sistemului ar scădea mereu, distanța nucleu-electron s-ar micșora pînă cînd electronul ar cădea pe nucleu. Deci, atomul ar emite pînă la dispariția sa.

Numărul cuantic principal. Bohr, plecînd de la modelul propus de Rutherford, dar interpretînd fenomenele pe baza teoriei cuantelor a lui Planck, aduce precizări modelului planetar, cunoscute ca postulatele lui Bohr:

— Electronul se mișcă pe anumite orbite staționare de rază și energie bine determinate din punct de vedere cuantic fără să emită sau să absoarbă energie. Razele acestor orbite se află între ele ca și pătratele numerelor întregi: 1^2, 2^2, $3^2 \ldots x^2$ numite *numere cuantice*. Fiecărei orbite îi corespunde o anumită energie, E, care este cu atît mai mare cu cît orbita este mai depărtată de nucleu.

Scanned with OKEN Scanner

— Un electron trece de pe o orbită staționară pe alta numai absorbind sau cedînd o cantitate de energie egală cu diferența dintre energia celor două orbite.

$$E_2 - E_1 = h\nu,$$

unde: h este $6{,}62 \cdot 10^{-34}$ j.s. (*constanta lui* P l a n c k); ν — frecvența radiației emise sau absorbite.

Electronul absoarbe energie cînd trece de la o orbită staționară apropiată de nucleu pe alta mai depărtată și emite energie cînd trece de la orbită staționară mai depărtată pe alta mai apropiată.

— Spre deosebire de mecanica clasică, după care toate orbitele sînt posibile, B o h r consideră că nu corespund stărilor staționare decît acele orbite care satisfac o anumită condiție de cuantificare: momentul cinetic, orbital al electronului să fie un multiplu întreg al cantității $\frac{h}{2\pi}$,

$$mvr = n\frac{h}{2\pi},$$

unde: n este număr cuantic principal și ia valorile 1, 2, 3 . . . . . n.

Impunînd condiția de echilibru: forța centrifugă a electronului $F_1 = \frac{mv^2}{r}$ compensează forța centripetă de tip coulombian $F_2 = \frac{e^2}{r^2}$ și aplicînd condiția de cuantificare, B o h r calculează razele orbitelor admise,

$$r = \frac{n^2h^2\varepsilon_0}{\pi me^2}$$

și energia electronului pe orbită. De exemplu, pentru orbita n^{-a}, energia:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2},$$

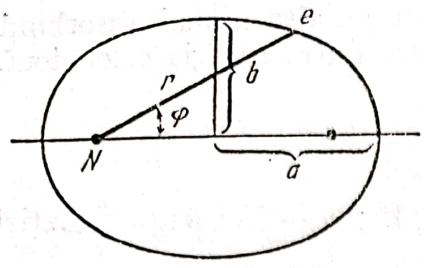
unde: m este masa electronului; e — sarcina electronului; h — *constanta lui* P l a n c k; ε_0 — permitivitatea vidului ($\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ $kg^{-1}m^{-3}s^4A^2$).

Electronul este în stare fundamentală cînd se găsește pe orbita cea mai apropiată de nucleu (energia lui este minimă). Cînd electronul se ridică pe nivele superioare (în timp foarte scurt de ordinul 10^{-7} — 10^{-8}s) spunem că se află în stare excitată. În sistemul internațional de unități, SI, *raza* B o h r (raza primei orbite) și valoarea energiei corespunzătoare primului nivel energetic au următoarele valori:

$$r = 5{,}3 \cdot 10^{-11}\text{m}; \quad E = -2{,}18 \cdot 10^{-18}\ \text{J}.$$

Modelul lui B o h r a permis calcularea razei orbitelor staționare și a energiei lor corespunzătoare, a explicat liniile spectrale ale atomului de hidrogen și formarea spectrelor de raze X.

Scanned with OKEN Scanner



1.2. Orbita eliptică:
a — semiaxa mare; b — semiaxa mică; N — nucleu; e — electron; r — raza.

Totuși modelul are și lipsuri: nu poate explica spectrul atomilor cu $Z > 1$, nu calculează intensitatea liniilor spectrale, nu este consecvent nici clasic, nici cuantic.

Numărul cuantic secundar. Sommerfeld aduce îmbunătățirea modelului planetar în scopul de *a explica structura fină a spectrului atomilor cu* $Z > 1$. Emite ipoteza că electronul se mișcă pe orbite eliptice, orbita circulară fiind un caz particular al traiectoriei unui mobil supus unei forțe invers proporțional cu pătratul distanței.

Admițînd că electronul se mișcă pe o orbită eliptică (fig. 1.2) și că nucleul se găsește în unul din focarele elipsei, introduce două condiții de cuantificare:

— una care determină poziția electronului în raport cu centrul orbitei, *condiția azimutală*, care aduce *numărul cuantic azimutal*, n_φ;

— cealaltă condiție determină poziția electronului în raport cu nucleul (condiția radială) și aduce *numărul cuantic radial*, n_r. Numărul cuantic principal n devine: $n = n_\varphi + n_r$.

Condiția azimutală coincide formal cu condiția de cuantificare a lui Bohr: momentul cinetic orbital al electronului în raport cu centrul orbitei poate fi egal cu un multiplu întreg de unități $\frac{h}{2\pi}$,

$$P_\varphi = n_\varphi \frac{h}{2\pi}, \quad \text{unde: } n_\varphi = 1,2.....n.$$

Deoarece s-a arătat că $\bar{p}_\varphi$ poate lua și valoarea zero, s-a înlocuit n_φ cu *numărul cuantic secundar*, l, legat de numărul cuantic azimutal prin relația:

$$l = n_\varphi - 1,$$

pentru $n = 1, 2, 3, ...n$; l poate lua valorile: $0, 1, 2, 3, ...n - 1$.

Stările electronice corespunzătoare numărului cuantic secundar $l = 0$ se notează în spectroscopie cu s, după cum cele cu $l = 1, 2, 3$ se notează respectiv cu p, d și f.

Sommerfeld arată că sînt posibile doar acele orbite pentru care valorile celor două semiaxe ale elipsei se găsesc în raportul:

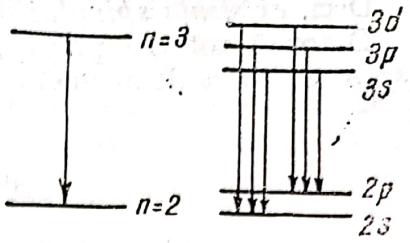
$$\frac{a}{b} = \frac{n}{l+1}.$$

Se vede că pentru $n = 1$ și $l = 0$, $\frac{a}{b} = \frac{1}{1}$ traiectoria electronului este un cerc.

Cînd $n = 2$, $l = 0$ și $l = 1$, valorile corespunzătoare raportului sînt: $\frac{a}{b} = \frac{2}{1}$ și $\frac{a}{b} = \frac{2}{2}$ (elipsă și cerc).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru $n=3$, raportul are valoarea $\frac{3}{3}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{1}$ (1 cerc și 2 elipse).



1.3. Tranzițiile posibile între nivelele $n = 3$ și $n = 2$:
a – orbite circulare; *b* – orbite eliptice.

Fiecare orbită circulară a lui Bohr corespunzătoare unei valori, n se descompune în *teoria lui* Sommerfeld, în $(n-1)$ orbite eliptice și o orbită circulară. Dar energia diferitelor orbite aparținînd aceluiași n este aceeași. Sommerfeld rezolvă acest neajuns arătînd că pe o orbită eliptică viteza electronului variază fiind maximă în punctele cele mai apropiate de nucleu, pentru că atracția este maximă, și minimă în punctele cele mai depărtate de nucleu (atracție minimă). Variația vitezei aduce după sine variația energiei.

În aceste condiții fiecare nivel de energie caracterizat prin numărul cuantic principal n se desface în alte nivele cu energii apropiate corespunzătoare numărului cuantic secundar l. De exemplu, în tranziția electronului între nivelele $n=3$ și $n=2$, *modelul* lui Bohr prevedea o singură tranziție, în timp ce *modelul lui* Sommerfeld 6 tranziții, dar nu toate tranzițiile sînt permise deoarece intervin reguli de selecție. Sînt permise numai tranzițiile în care $\Delta l = \pm 1$. În figura 1.3 se prezintă comparativ formarea spectrelor în cazul orbitelor circulare după Bohr și apariția seriei fine, considerînd după Sommerfeld subnivelele $l=0$, $l=1$, $l=2$.

Numărul cuantic de spin. Unele observații experimentale nu erau în concordanță cu rezultatele teoretice. Astfel, nivele cu diferite numere cuantice l (excepție $l=0$) ale metalelor alcaline erau duble; liniile spectrale care apăreau în urma tranzițiilor între aceste nivele erau și ele duble. Această dificultate s-a înlăturat atribuindu-se electronului o proprietate specială — *mișcarea de spin—mișcare de rotație* în jurul centrului său de greutate (Goudschmit și Uhlenbeck). Deci electronul posedă și un moment cinetic propriu, p_e. Această mișcare este, de asemenea cuantificată și anume:

$$p_e = mvr = \frac{sh}{2\pi},$$

în care s este *numărul cuantic de spin*, are valorile $+1/2$ și $-1/2$ și indică cele două sensuri de rotație posibile pentru electron.

Momentul cinetic total $p_t = p_l + p_s = l\frac{h}{2\pi} + \frac{sh}{2\pi} = \frac{h}{2\pi}(l+s)$.

Suma numărului cuantic secundar și de spin s-a numit *număr cuantic intern* și s-a notat cu j.

$$j = l + s.$$

Pentru fiecare valoare a lui l vom avea două valori pentru j în funcție de cele două valori ale lui s de exemplu:

$$l = 1 \quad j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2},$$

$$j = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci, *existența spinului electronic aduce dedublarea nivelelor de energie.*

Datorită rotației proprii, electronul realizează și un *moment magnetic de spin*. Unitatea de magnetism electronic este magnetonul Bohr-Procopiu:

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi m} = 9{,}27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2.$$

Numărul cuantic magnetic. S-a arătat experimental că liniile spectrale se scindează în cîmp magnetic *(efect* Zeeman) și în cîmp electric *(efect* Starck). Comportarea arată că în prezența unei direcții privilegiate în spațiu, direcția cîmpului magnetic de exemplu, planele orbitelor electronice pot avea înclinații diferite față de această direcție. Sînt posibile doar acele orientări pentru care proiecția vectorului momentului cinetic orbital $\left(l\,\frac{h}{2\pi}\right)$ pe direcția liniilor de forță magnetică (H) este un număr întreg $\frac{mh}{2\pi}$,

$$\bar{p} = \frac{mh}{2\pi},$$

în care: m este numărul *cuantic magnetic*; indică orientarea în spațiu a planului orbitei și ia valorile $-l \ldots 0' \ldots +l$ deci $(2l+1)$ valori. Aceste valori decurg din faptul că valorile unghiului de proiecție φ pot varia între 0 și 180° pentru H și l dat.

$$\bar{p}\cos\varphi = \frac{mh}{2\pi},$$

$$\frac{lh}{2\pi}\cos\varphi = m\frac{h}{2\pi}; \quad m = l\cos\varphi.$$

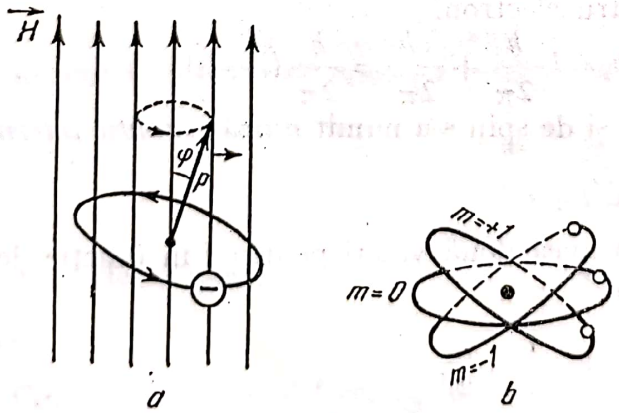
Deci pentru fiecare valoare a numărului cuantic secundar există $(2l+1)$ orbite de aceeași energie care diferă prin numărul lor cuantic m.

Mișcarea electronului pe orbită este determinată de patru numere cuantice:

n = *numărul cuantic principal*, determină nivelul energetic și ia valori diferite: 1, 2, 3... n;

l = *numărul cuantic secundar*. Pentru o valoare dată a lui n, ia toate valorile cuprinse între 0 și $n-1$. Determină momentul cinetic orbital al electronului și indică subnivelul;

m = *numărul cuantic magnetic*, determină înclinarea planului orbitei electronului față de cîmpul magnetic al atomului, ia valori în funcție de l și anume $(2l+1)$ valori;



1.4. *a* — Rotația electronului în cîmp magnetic; *b* — cele trei poziții în spațiu ale planului $2p$ ($l=1$; $m=-1; 0; +1$).

Scanned with OKEN Scanner

s = *numărul cuantic de spin*, determină momentul cinetic propriu; ia două valori $\pm 1/2$.

Principiul lui Pauli. Într-un atom nu există doi electroni cu toate cele 4 numere cuantice identice sau, altfel spus, pe o orbită nu pot exista decît doi electroni, care au aceleași valori ale lui n, l și m și vor diferi numai prin s.

1.1.2. CONCEPȚIA MECANICII CUANTICE DESPRE ATOM

Louis de Broglie (1924) emite ipoteza că *dualismul undă corpuscul* are o însemnătate universală, nefiind caracteristic numai fenomenelor optice. El atribuie particulei materiale un caracter ondulatoriu, asociind fiecărui electron în mișcare cu impuls $p = mv$, o undă (fig. 1.5) a cărei lungime de undă este dată de relația:

$$\lambda = \frac{h}{\bar{p}} = \frac{h}{m\,v}.$$

Această undă nu este nici de natură elastică, nici electromagnetică. Ipoteza a fost confirmată experimental prin difracția electronilor, protonilor, atomilor pe rețele cristaline.

Este necesar să se admită că orbitele electronice trebuie să aibă o astfel de circumferință încît să cuprindă un număr întreg de lungimi de undă λ. Vor fi posibile, astfel numai acele orbite (fig. 1.6) care îndeplinesc condiția:

$$2\pi r = n\lambda.$$

Înlocuind λ cu valoarea sa, se obține:

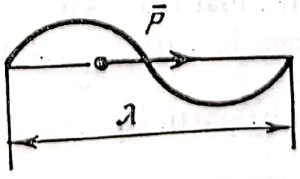
$$2\pi r = \frac{nh}{mv},$$

de unde:

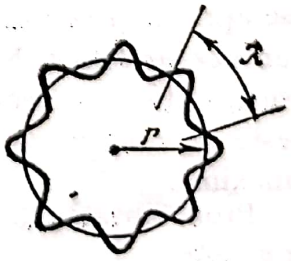
$$mvr = \frac{nh}{2\pi},$$

adică se regăsește condiția de cuantificare a lui Bohr, însă această condiție rezultă ca o consecință logică din dublul caracter al electronului și nu postulată ca în modelul lui Bohr. Deoarece trenul de unde este închis (trenurile de unde sînt suprapuneri de unde plane cu frecvențe foarte apropiate) înseamnă că nu au loc radiații spre exterior.
Sînt unde staționare.

Luînd în considerare caracterul ondulatoriu al electronului, Schrödinger (1926) *pune bazele teoretice ale mecanicii cuantice ondulatorii*, mecanică inițiată de Broglie. În 1927 Heisenberg *dezvoltă mecanica cuantică matricială*. Mecanica ondu-



1.5. λ-unda asociată electronului de impuls P.



1.6. Traiectorii staționare.

Scanned with OKEN Scanner

latorie și mecanica cuantică matricială formează nucleul teoriei numită astăzi, mecanică cuantică.

Pornind de la *principiul incertitudinii a lui* Heisenberg $\Delta q \Delta p_i \geqslant h$ (nu se poate determina cu egală precizie poziția electronului la un moment dat, Δq și viteza Δp, *a* acestuia) și considerînd caracterul ondulatoriu al electronului, noua teorie apreciază că ar fi mai corect să se considere probabilitatea de existență a electronului la o anumită distanță de nucleu, în locul poziției electronului pe orbită. În aceste condiții *imaginea* cea mai potrivită asupra *electronului în mișcare* ar fi de *nor electronic.*

Schrödinger rezolvă problemele legate de mișcarea microparticulelor prin rezolvarea unei ecuații diferențiale care derivă din ecuația de propagare a undelor stabilită de teoria clasică:

$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - E_p)\Psi = 0$. Unde laplacianul Δ reprezintă derivata a doua a coordonatelor de poziție:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

E este energia totală; E_p — energia potențială.

Ecuația lui Schrödinger descrie comportarea electronilor în prezența ($E_p \neq 0$) sau absența ($E_p = 0$) cîmpurilor de forță. Funcția matematică Ψ numită *funcție de undă orbitală* sau *orbital* este *continuă, finită și univocă în tot spațiul considerat.* Ecuația este satisfăcută numai de anumite valori proprii ale energiei E descriind stările staționare. Rezolvarea acestei ecuații conduce la mai multe soluții reprezentînd *funcții de undă.*

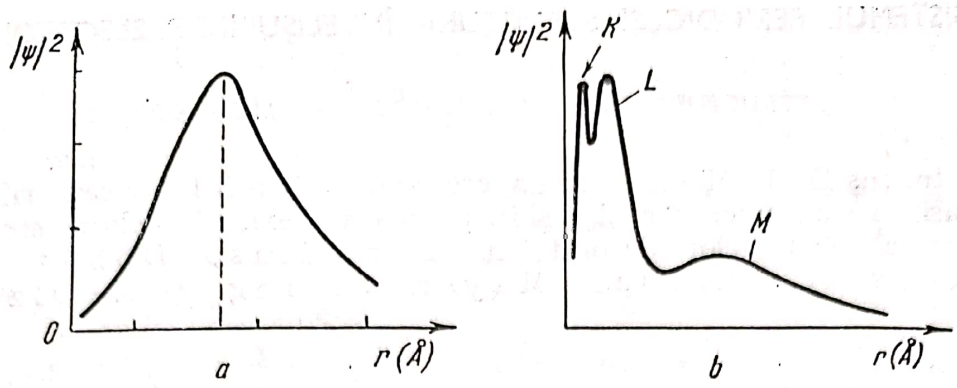
Funcțiile de undă sînt dependente de coordonatele spațiale și definesc fiecare cîte o stare staționară posibilă a electronului în atom, stare caracterizată din punct de vedere energetic și al geometriei sale. Stările staționare sînt caracterizate de aceleași numere cuantice *n, l, m* și *s* care rezultă însă firesc prin rezolvarea *ecuației lui* Schrödinger, pentru atomul de hidrogen exprimînd laplacianul în coordonate polare și nu introduse arbitrar ca în teoria Bohr-Sommerfeld.

Deci, în concepția mecanicii cuantice mișcarea electronului este altfel privită decît în teoria clasică. Electronul mișcîndu-se foarte repede în jurul nucleului, se apropie și se îndepărtează de nucleu, orbita sa difuzează în spațiu formînd un *nor electronic.* Norul electronic este un domeniu spațial în care electronul se găsește cu o frecvență mai mare sau mai mică. *Densitatea norului electronic* este maximă în regiunea în care probabilitatea de stare a electronului este maximă.

Probabilitatea de a găsi particula descrisă de funcția Ψ în unitatea de volum dv este:

$$dP = \psi\psi^* dv = |\psi|^2 dv,$$

Scanned with OKEN Scanner



1.7. Variația probabilității densității electronice în funcție de distanța r față de nucleu:

a — pentru atomul de heliu; *b* — pentru elementele cu mai multe învelișuri electronice.

iar pe întreg spațiul, probabilitatea de a găsi electronul este certitudine:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 \, dv = 1.$$

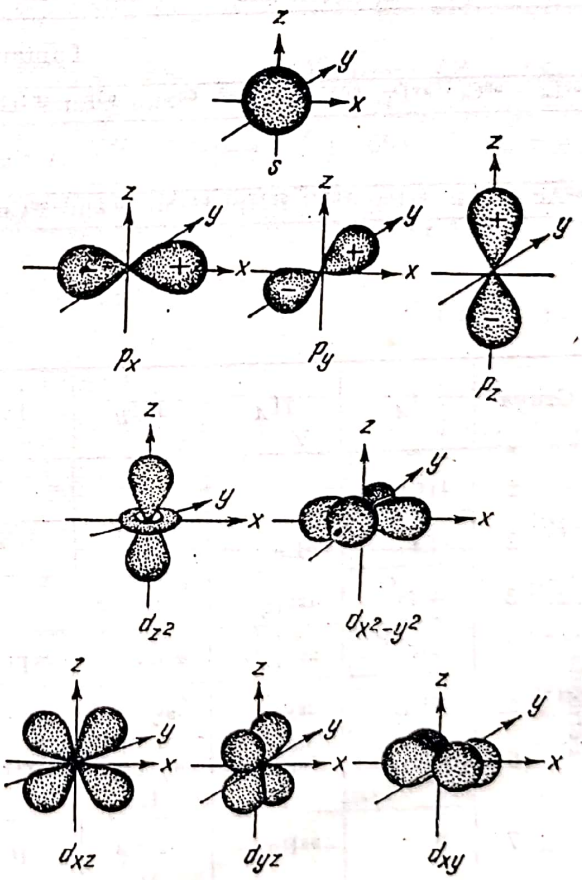
Pătratul funcției de undă Ψ exprimă densitatea de probabilitate:

$$\frac{dP}{dv} = |\psi|^2.$$

Pentru atomul de hidrogen densitatea maximă a norului electronic este pe suprafața unei sfere de rază $5 \cdot 3 \cdot 10^{-11}$ m.

Pentru elementele cu mai multe învelișuri electronice apare un maxim al densității electronice pentru fiecare înveliș (fig. 1.7). Prezintă densitate maximă norul electronic al învelișului cel mai apropiat de nucleu. Maximele densității norului electronic scad treptat pentru celelalte învelișuri.

Prin urmare, *în mecanica cuantică orbitalii apar ca niște zone în jurul nucleului, de formă și energie exact definite prin funcția* Ψ, în care electronii pot exista. Astfel, orbitalii *s* au simetrie sferică în timp ce orbitalii *p* sînt orientați în atomi de-a lungul celor trei axe rectangulare *x*, *y*, *z*. Norii de electroni *p* ocupă, deci, în spațiu trei zone bilobate. Între axele mari ale orbitalelor *p* există un unghi de 90°. Orbitalii *d* posedă patru lobi despărțiți prin două planuri nodale (fig. 1.8).



1.8. Distribuția spațială a orbitalilor *s*, *p* și *d*.

Scanned with OKEN Scanner

1.2. SISTEMUL PERIODIC ŞI STRUCTURA ÎNVELIŞURILOR ELECTRONICE

1.2.1. STRUCTURA SISTEMULUI PERIODIC AL ELEMENTELOR

Savantul rus D. I. Mendeleev are meritul de a fi făcut cea mai ştiinţifică clasificare a elementelor, deşi şi înaintea sa au existat unele încercări de clasificare a elementelor datorate lui Berzelius, Döbereiner, Chancourtois, Lothar Mayer, Olding şi Newlands.

Tabelul 1.1

Sistemul periodic al elementelor după Mendeleev

Grupa / Perioada	I A	I B	II A	II B	III A	III B	IV A	IV B	V A	V B	VI A	VI B	VII A	VII B	VIII	IX
1	^{1}H															^{2}He
2	^{3}Li		^{4}Be		^{5}B		^{6}C		^{7}N		^{8}O		^{9}F			^{10}Ne
3	^{11}Na		^{12}Mg		^{13}Al		^{14}Si		^{15}P		^{16}S		^{17}Cl			^{18}Ar
4	^{19}K	^{29}Cu	^{20}Ca	^{30}Zn	^{21}Sc ^{31}Ga		^{22}Ti ^{32}Ge		^{23}V ^{33}As		^{24}Cr ^{34}Se		^{25}Mn ^{35}Br		^{26}Fe ^{27}Co ^{28}Ni	^{36}Kr
5	^{37}Rb	^{47}Ag	^{38}Sr	^{48}Cd	^{39}Y ^{49}In		^{40}Zr ^{50}Sn		^{41}Nb ^{51}Sb		^{42}Mo ^{52}Te		^{43}Tc ^{53}I		^{44}Ru ^{45}Rh ^{46}Pd	^{54}Xe
6	^{55}Cs	^{79}Au	^{56}Ba	^{80}Hg	$^{57-71}$Ln ^{81}Tl		^{72}Hf ^{82}Pb		^{73}Ta ^{83}Bi		^{74}W ^{84}Po		^{75}Re ^{85}At		^{76}Os ^{77}Ir ^{78}Pt	^{86}Rn
7	^{87}Fr		^{88}Ra		$^{89-103}$		^{104}		^{105}							

Lantanoide

^{57}La	^{58}Ce	^{59}Pr	^{60}Nd	^{61}Pm	^{62}Sm	^{63}Eu	^{64}Gd	^{65}Tb	^{66}Dy	^{67}Ho	^{68}Er	^{69}Tm	^{70}Yb	^{71}Lu

Actinoide

^{89}Ac	^{90}Th	^{91}Pa	^{92}U	^{93}Np	^{94}Pu	^{95}Am	^{96}Cm	^{97}Bk	^{98}Cf	^{99}Es	^{100}Fm	^{101}Md	^{102}No	^{103}Lr

Sistemul periodic

Grupa	I_A	II_A	III_B	IV_B	V_B	VI_B	VII_B	$VIII_B$
Perioada 1	^{1}H							
2	^{3}Li	^{4}Be						
3	^{11}Na	^{12}Mg						
4	^{19}K	^{20}Ca	^{21}Sc	^{22}Ti	^{23}V	^{24}Cr	^{25}Mn	^{26}Fe
5	^{37}Rb	^{38}Sr	^{39}Y	^{40}Zr	^{41}Nb	^{42}Mo	^{43}Tc	^{44}Ru
6	^{55}Cs	^{56}Ba	57–71 La	^{72}Hf	^{73}Ta	^{74}W	^{75}Re	^{76}Os
7	^{87}Fr	^{88}Ra	89–103 Ac	104	105			

Scanned with OKEN Scanner

Luînd drept *criteriu greutatea atomică* și emițînd *legea periodicității* (proprietățile elementelor sînt funcții periodice de greutatea atomică), M e n d e l e e v alcătuiește o clasificare a elementelor cunoscută ca *sistemul periodic al elementelor*. Sistemul periodic propus de M e n d e l e e v în formă lungă sau scurtă este asemănător cu cel de azi.

Sistemul periodic este alcătuit din *șiruri orizontale* și *coloane verticale*. Șirurile orizontale se numesc *perioade* și sînt notate cu cifre arabe de la 1 la 7. Coloanele verticale se numesc *grupe* și sînt notate cu cifre romane de la I la IX. A noua grupă cuprinde *gazele rare* și s-a adăugat ulterior. Fiecare element ocupă o căsuță împreună cu numărul său de ordine și greutatea sa atomică.

M e n d e l e e v a lăsat o serie de locuri goale corespunzătoare unor elemente necunoscute la vremea sa. Mai mult, le-a prezis cu mare exactitate proprietățile (eka-bor = scandiu, eka-aluminiu = galiu și eka-siliciu = germaniu). Aceste elemente au fost descoperite ulterior și proprietățile lor au coincis întocmai cu cele prezise de M e n d e l e e v.

Deși clasificase elementele în ordinea crescătoare a greutății atomice, M e n d e l e e v face unele inversiuni pentru a cuprinde în aceeași grupă elementele cu proprietăți asemănătoare. Astfel, elementul argon ($A = 39,99$) este așezat înaintea potasiului ($A = 39,10$); cobaltul ($A = 54,94$), înaintea nichelului ($A = 58,69$) și telurul ($A = 127,61$) înaintea iodului ($A = 126,92$). Mai tîrziu s-a mai adăugat o inversiune și anume thoriu ($A = 232,05$) înaintea protactiniului ($A = 231,1$).

Începînd cu perioada a 4-a în forma scurtă a sistemului periodic, fiecare grupă se subdivide în subgrupa principală (A) și subgrupa secundară (B), (tabelul 1.1). Subgrupele secundare cuprind metalele tranziționale. În forma lungă a sistemului metalele tranziționale sînt cuprinse între metalele active și nemetale (tabelul 1.2).

În perioada a 6-a după lantan ($Z = 57$) se înscriu 14 elemente ($Z = 58—71$) foarte asemănătoare acestuia numite lantanoide. În mod analog, în perioada a 7-a se înscriu elementele actinoide, între actiniu ($Z = 89$) și elementul $Z = 103$.

Fiecare perioadă începe cu un metal alcalin și se termină cu un gaz rar.

Tabelul 1.2

al elementelor

IX_B	X_B	I_B	II_B	III_A	IV_A	V_A	VI_A	VII_A	$VIII_A$
									^{2}He
				^{5}B	^{6}C	^{7}N	^{8}O	^{9}F	^{10}Ne
				^{13}Al	^{14}Si	^{15}P	^{16}S	^{17}Cl	^{18}Ar
^{27}Co	^{28}Ni	^{29}Cu	^{30}Zn	^{31}Ga	^{32}Ge	^{33}As	^{34}Se	^{35}Br	^{36}Kr
^{45}Rh	^{46}Pd	^{47}Ag	^{48}Cd	^{49}In	^{50}Sn	^{51}Sb	^{52}Te	^{53}I	^{54}Xe
^{77}Ir	^{78}Pt	^{79}Au	^{80}Hg	^{81}Tl	^{82}Pb	^{83}Bi	^{84}Po	^{85}At	^{86}Rn

Scanned with OKEN Scanner

Din valoarea potențialelor de ionizare a elementelor și prin compararea proprietăților lor chimice se ajunge la concluzia că poziția diferiților electroni conținuți într-un atom este diferită în raport cu nucleul. De exemplu, în cazul sodiului valoarea foarte mare a celui de-al doilea potențial de ionizare $I_2 = 45$ eV față de cea a primului $I_1 = 5{,}14$ eV demonstrează ușurința desprinderii primului electron față de cel de-al doilea, sugerînd o așezare diferențiată energetic a acestora (nivele de energie diferite).

De asemenea, studiul spectrelor optice și al spectrelor de raze X au arătat că în atomi, electronii sînt așezați în straturi diferențiate energetic.

Toți electronii caracterizați cu același număr cuantic principal formează un *strat (înveliș) electronic* care se notează:

$$K\ L\ M\ N\ O\ P\ Q$$

pentru $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$

toți electronii care se caracterizează cu aceeași valoare a lui l formează un substrat (subnivel) și au aceeași energie.

Fiecare substrat conține $(2l+1)$ orbite care diferă prin orientarea planului în s ațiu după valoarea numărului cuantic magnetic. Pe o orbită încap doar 2 electroni cu spinul antiparalel.

În tabelul 1.3 se arată numărul și modul de distribuție ale electronilor pe fiecare înveliș.

Ocuparea cu electroni a învelișurilor electronice se face conform următoarelor principii și reguli stabilite din studii de spectroscopie, susceptibilitate magnetică etc.:

1. Principiul energetic: nivelele energetice se ocupă în ordinea creșterii energiei, începînd cu nivelul cel mai coborît.

Tabelul 1.3

Repartizarea electronilor pe învelișuri electronice

Stratul	n	l	m	*Notația*	*Numărul de electroni*		*Formula electronică*
					Sub-nivel	*Total*	
K	1	0	0	$1s$	2	2	$1s^2$
L	2	0	0	$2s$	2	8	$2s^2$
		1	$-1, 0, +1$	$2p$	6		$2p^6$
M	3	0	0	$3s$	2	18	$3s^2$
		1	$-1, 0, +1$	$3p$	6		$3p^6$
		2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$3d$	10		$3d^{10}$
N	4	0	0	$4s$	2	32	$4s^2$
		1	$-1, 0, +1$	$4p$	6		$4p^6$
		2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$4d$	10		$4d^{10}$
		3	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	$4f$	14		$4f^{14}$

Scanned with OKEN Scanner

2. Regula lui Hund: la ocuparea unor orbite de aceeași energie, se ocupă fiecare cu cîte un electron și apoi se completează cu al doilea.

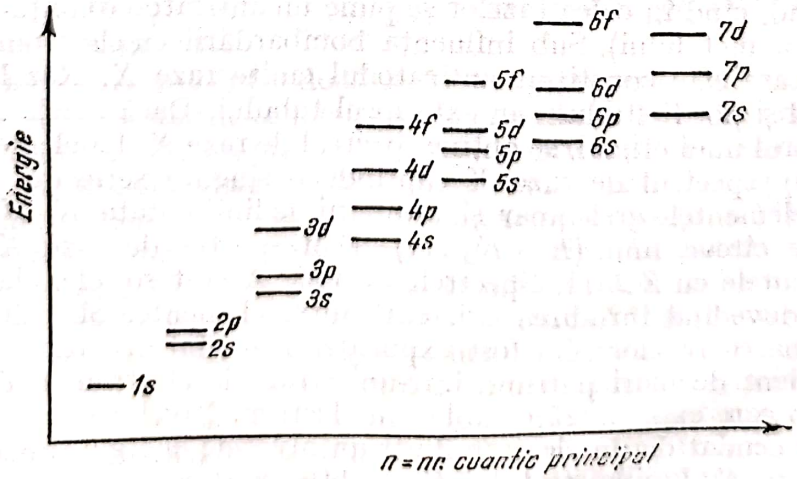
3. Principiul lui P a u l i: o orbită conține maximum doi electroni cu spinul antiparalel.

Pînă la elementul cu $Z = 18$ succesiunea nivelelor, subnivelelor, orbitelor, coincide cu cea energetică (se completează subnivelele s și p ale nivelelor $n = 1$, 2 și 3). La elementul potasiu cu $Z = 19$, electronul distinctiv se fixează pe $4s$ în loc să treacă la completarea subnivelului $3d$, care va rămîne liber pînă după ocuparea totală a lui $4s$ (calciu). Cu scandiul ($Z = 21$) începe completarea subnivelului $3d$. Se formează prima serie de zece elemente de tranziție, după care, următorul electron începe ocuparea lui $4p$. Aceeași întrerupere în ocuparea cu electroni apare și la elementul rubidiu ($Z = 37$), ocupîndu-se întîi $5s$ și apoi cu elementul Y ($Z = 39$) începe ocuparea celor 5 orbite $4d$. Cu elementul cesiu ($Z = 55$) începe ocuparea lui $6s$. Pentru lantan ($Z = 57$) electronul distinctiv intră în $5d$. Începînd cu elementul ceriu ($Z = 58$) se întrerupe ocuparea lui $5d$, electronul distinctiv intrînd în $4f$ pentru următoarele 14 elemente numite lantanoide. Cu elementul hafniu ($Z = 72$) se continuă ocuparea lui $5d$ pînă la mercur ($Z = 80$). Aceasta datorită faptului că subnivelul $3d$, $4d$, $5d$, energetic sînt superioare subnivelelor $4s$, $5s$, $6s$. De asemenea, subnivelele $4f$, $5f$ au energii superioare nivelului cărora le aparțin.

În figura 1.9 se dă o imagine asupra energiei nivelelor, explicîndu-se astfel aparenta neregularitate a ocupării cu electroni a învelișurilor electronice.

Fiecare perioadă corespunde construcției unui nou înveliș electronic. Numărul învelișurilor electronice pe care le conține atomul unui element este dat de numărul perioadei din care face parte elementul. Cele șapte perioade ale sistemului corespund la șapte învelișuri electronice notate cu K, L, M, ... Q.

La elementele reprezentative, fiecare electron care se adaugă, pentru a trece de la elementul cu numărul de ordine Z la elementul cu numărul de ordine $Z+1$ se adaugă în stratul exterior. Asemănarea elementelor în grupe își găsește explicația prin analogia dintre configurația electronică a stratului exterior numit strat de valență. Numărul electronilor de valență este dat de numărul grupei. Elementele reprezentative au electronii de valență s și p. Sînt opt grupe principale pentru că sînt patru orbitali care se ocupă cu opt electroni, cîte doi electroni cu spinul antiparalel în fiecare. Elementele care au electronii de valență în subnivelul p se numesc elemente p.



1.9. Nivele de energie în atomi.

Scanned with OKEN Scanner

La elementele din grupele secundare, sau *B* numite și elemente *d*, electronul distinctiv completează un substrat al penultimului strat rămas necompletat. Stratul exterior al acestora conține unul sau doi electroni în substratul *s*, iar ca electroni de valență pot interveni atît electronii *s* cît și electronii din substratul *d*. De aici multiplicitatea stărilor de valență la elementele tranziționale *d*: sînt zece grupe *B* formate din elemente tranziționale *d* pentru că electronul distinctiv intră în cei cinci orbitali *d*.

Lantanoidele și actinoidele numite și elemente *f* apar prin completarea substratului 4*f* respectiv 5*f*. La aceste elemente electronii de valență sînt electronii 6*s* și 5*d* respectiv 7*s* și 6*d*: însă la unele dintre ele pot funcționa ca electroni de valență și electronii 4*f* respectiv 5*f*.

Poziția elementelor *s* și *p* în grupe este determinată de numărul de electroni în stratul de valență. De exemplu, calciu ($4s^2$) avînd doi electroni în stratul de valență aparține grupei II *A*, fosforul ($3s^2\ 3p^3$) grupei V*A* argonul ($3s^2\ 3p^6$) grupei VIII *A*.

Poziția elementelor *d* în grupe este determinată de numărul total de electroni *s* din stratul de valență și de electronii *d* din penultimul strat al atomului. Astfel, scandiul ($3d^1\ 4s^2$) aparține grupei III*B*, manganul ($3d^5\ 4s^2$) grupei VII*B*, fierul ($3d^6\ 4s^2$) grupei VIII*B*, în timp ce zincul cu subnivelul *d* complet ocupat și cu 2 electroni de valență ($4s^2$) aparține grupei II*B*. Elementele *s* și *p* constituie grupele principale sau grupe *A*; elementele *d* și *f* constituie grupele secundare sau *B*.

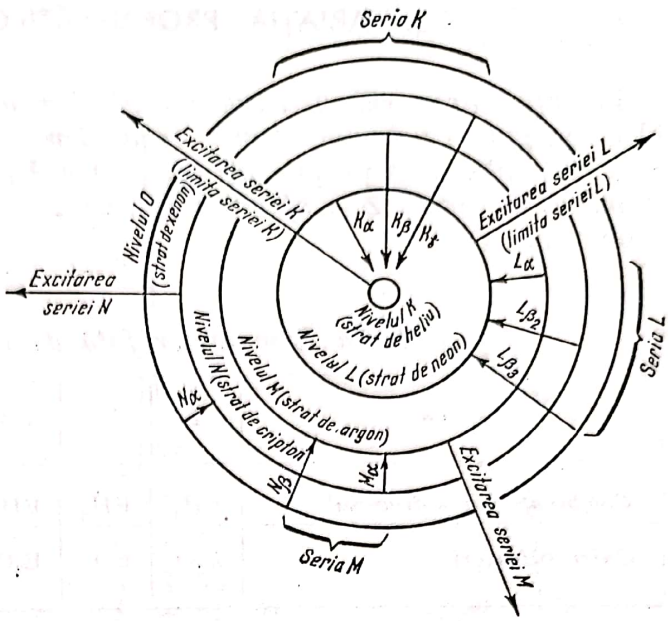
1.2.3. SPECTRELE DE RAZE X. LEGEA LUI MOSELEY

Studiul *spectrelor de raze X* au arătat semnificația fizică deosebită a numărului de ordine *Z* și a dus la o nouă formulare a legii periodicității: numărul de ordine *Z* este funcție neperiodică de care depind celelalte proprietăți periodice ale elementelor sau altfel spus: *proprietățile elementelor sînt funcții periodice ale numărului atomic Z*. Prin numărul atomic *Z* sau *număr de ordine* se înțelege mărimea care arată locul pe care îl ocupă elementul în sistemul periodic și reprezintă numărul de sarcini pozitive din nucleu și totodată numărul de electroni din învelișul electronic.

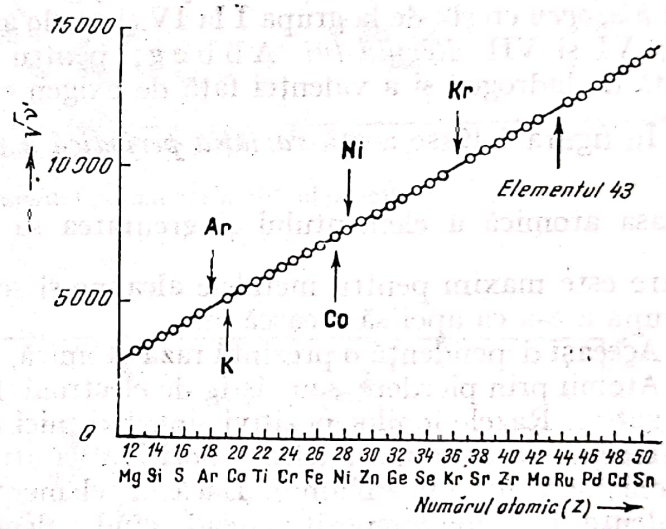
Razele *X* sînt radiații electromagnetice de aceeași natură ca lumina, dar de lungimi de undă mai mici (0,1—10 Å). Iau naștere în tuburi de descărcări electrice în vid, cînd în calea razelor se pune un anticatod (o foiță metalică sau o combinație a metalului). Sub influența bombardării cu electroni rapizi, elementul din care este constituit anticatodul emite raze *X*. Razele *X* străbat sticla și aerul și pot fi studiate în exteriorul tubului. Dacă razele *X* sînt analizate cu ajutorul unui cristal, se obține spectrul de raze *X*. La elementele ușoare ($Z = 11—29$), spectrul de raze *X* cuprinde o singură serie de linii numite *seria K*. La elementele grele apar și alte serii de linii notate *K*, *M*, *N*. Fiecare serie conține cîteva linii (K_α, K_β ...). Dau spectre de raze *X* (fig. 1.10) numai elementele cu $Z > 11$. Spectrele de raze *X* sînt simple, clare și analog constituite, dovedind înrudirea existentă între elemente. Sînt discontinue la emisie. Formarea razelor *X* a fost explicată în modul următor: electronii cu energii suficient de mari pătrund într-un strat de electroni mai profund al atomului din care expulzează complet un electron. Nivelul vacant astfel creat este imediat ocupat de un electron dintr-un nivel de energie superior, emițîndu-se o cuantă *X*. Liniile stratului *K* se obțin cînd este expulzat un electron din stratul *K* și îi ia locul un electron din stratul *L*, *M* sau *N*.

Scanned with OKEN Scanner

Urmărind frecvența oricărei linii din aceeași serie, cînd se trece de la un element la altul în ordinea crescîndă a lui Z, se observă că această frecvență se deplasează regulat spre valori mai mari. M o s e l e y a descoperit o lege care îi poartă numele și după care rădăcina pătrată a frecvenței liniilor analoage din spectrul de raze X al elementului este o funcție liniară a numărului de ordine al elementului respectiv: $\sqrt{\nu^*} = a(z - b)$, unde a și b sînt constante ce se determină experimental: a = constanta caracteristică seriei; b = constanta caracteristică fiecărei linii; se numește *constanta de ecranare* și indică numărul de electroni interpuși între nucleu și nivelul de energie din care s-a expulzat electronul. Variația frecvenței liniei funcție de numărul de ordine arată o creștere liniară, în timp ce variația frecvenței funcție de masa atomică duce la o curbă fără semnificație fizică (fig. 1.11).



1.10. Emisia liniilor diferitelor serii în spectre de raze X.



1.11. Relația dintre numărul de undă al liniilor K din spectrul de raze X și numărul atomic Z.

Fiecare element se înscrie pe o linie cu o înclinație specifică seriei. După cum se vede, diferența între $\sqrt{\nu^*}$ a două elemente vecine este constantă. Dacă diferența între două elemente vecine este dublă, avem un indiciu că între ele lipsește un element. Astfel, numărul de ordine capătă o semnificație fizică deosebită, anume determină proprietățile elementului. Cu ajutorul diagramei Moseley s-au explicat inversiunile care de fapt nu sînt inversiuni deoarece elementele respective (de exemplu, Ar ($Z = 18$) K ($Z = 19$)) își ocupau locul corespunzător numărului de ordine în sistem.

De asemenea, s-au explicat existența căsuțelor rămase libere din sistem (elementele cu $Z = 43, 61, 72, 85, 87$) și s-a stabilit că între hidrogen și uraniu există 92 elemente, iar între hidrogen și heliu nu mai există alt element.

Cunoașterea învelișurilor electronice a permis descoperirea de noi elemente. De exemplu, elementul cu $Z = 72$ era căutat printre lantanoide. B o h r a indicat că nu este un element lantanoid. S-a prevăzut că trebuie să fie analog zirconiului și a fost identificat prin spectrul său de raze X într-un mineral de zirconiu. S-a numit hafniu.

Scanned with OKEN Scanner

1.3. VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR ELEMENTELOR

Valența, caracterul electrochimic al elementelor (caracterul electropozitiv și electronegativ) *volumul atomic, raza atomică și ionică, energia de ionizare și spectrele optice* sînt proprietăți care *variază periodic* în timp ce *masa atomică, numărul de ordine Z și spectrele de raze X sînt proprietăți neperiodice*, variază monoton.

Tabelul 1.4

Valența elementelor față de hidrogen și oxigen

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Combinații cu hidrogenul	EH_1	EH_2	EH_3	EH_4	EH_3	EH_2	EH	—
Oxizi superiori	E_2O	EO	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	E_2O_7	EO_4

Valența față de oxigen (tab. 1.4) este egală cu numărul grupei. Valența *față de hidrogen* crește de la grupa I la IV și scade apoi, cu cîte o unitate, la grupele V, VI și VII. *Regula lui* A b b e g; pentru un element dat suma valenței față de hidrogen și a valenței față de oxigen este 8.

În figura 1.12 se arată *variația periodică a volumului atomic* (raportul între masa atomică a elementului și greutatea sa specifică, în stare solidă $\frac{M}{\rho}$) care este maxim pentru metalele alcaline și scade treptat în perioadă pînă la grupa a 8-a ca apoi să crească iar.

Aceeași dependență o prezintă raza atomică, respectiv raza ionică (fig. 1.13).

Atomii prin pierdere sau cîștig de electroni formează ioni pozitivi, respectiv negativi. Razele ionilor pozitivi sînt mai mici decît ale atomilor neutri, deoarece aceeași sarcină nucleară pozitivă va atrage un număr mai mic de electroni; se contractă volumul. Dacă un element prezintă mai multe trepte de valențe, raza ionilor pozitivi scade cînd valența crește.

De exemplu:	Pb^{2+}	Pb^{4+}
Raza ionică, Å	1,32	0,84

În perioadă, raza ionilor scade deoarece un număr crescînd de protoni își exercită forța de atracție pe același număr de electroni.

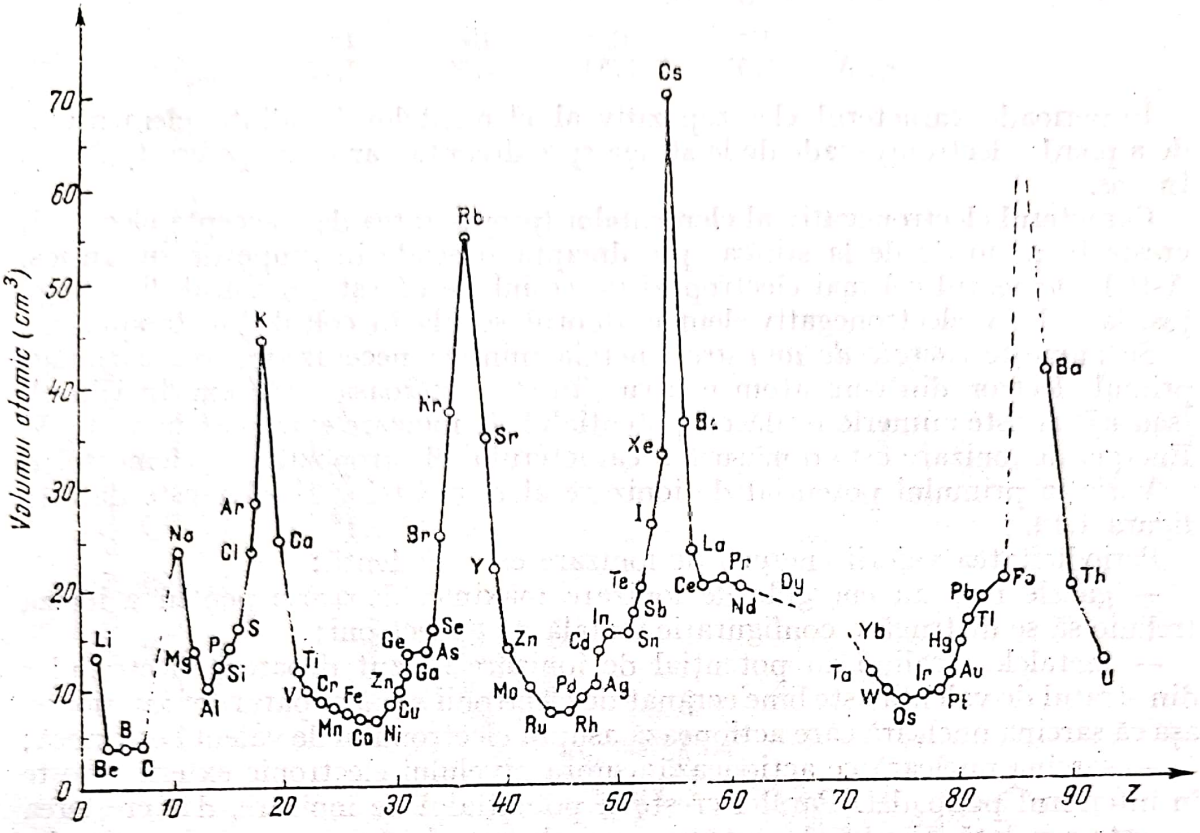
Ion	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
Z	11	12	13	14
nr. $\bar{e}$	10	10	10	10
r_i, Å	0,98	0,89	0,79	0,69

În grupă raza ionilor pozitivi crește

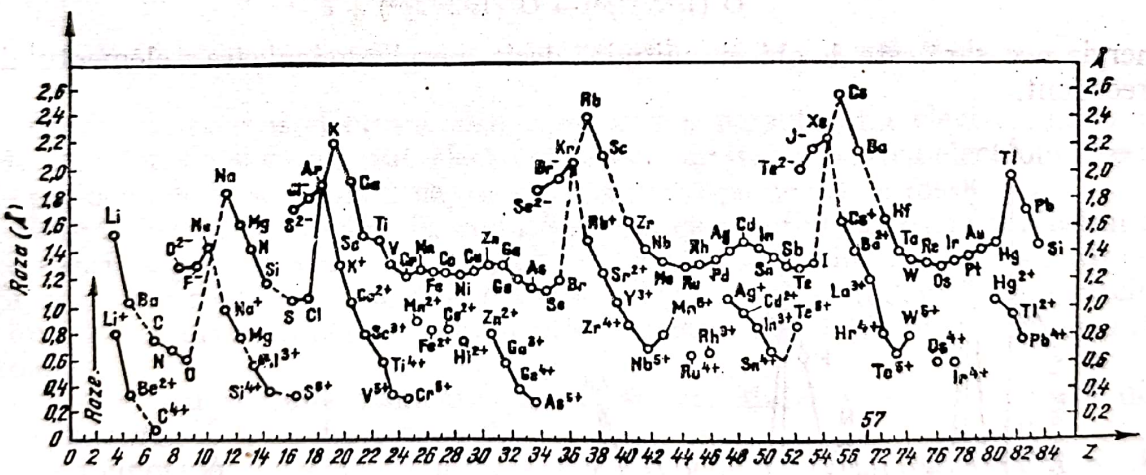
	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
r_i, Å	0,34	0,65	0,99	1,13	1,35

Razele ionilor negativi sînt mai mari decît razele atomilor neutri, deoarece aceeași sarcină nucleară pozitivă se exercită pe un număr mai mare de electroni: Cl (0,99); Cl^- (1,81).

Scanned with OKEN Scanner



1.12. Dependența volumului atomic de numărul atomic Z.



1.13. Variația razei atomice și ionice a elemen telor în funcție de numărul atomic Z.

În perioadă, razele ionilor negativi scad deoarece

Ion	C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^{-}
Z	6	7	8	9
nr. $\bar{e}$	10	10	10	10
r_i, Å	2,49	2,02	1,76	1,33

sarcina nucleară care crește cu o unitate se exercită pe același număr de electroni, ceea ce are ca urmare micșorarea razei.

Scanned with OKEN Scanner

În grupă razele ionilor negativi cresc:

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
r_i, Å	1,33	1,81	1,96	2,22

În perioade caracterul electropozitiv al elementelor (tendința elementului de a pierde electroni) scade de la stînga spre dreapta, iar în grupe crește de sus în jos.

Caracterul electronegativ al elementelor (proprietatea de a accepta electroni) crește în perioade de la stînga spre dreapta și scade în grupe de sus în jos. Astfel, elementul cel mai electropozitiv, cesiul, se găsește în colțul din stînga jos, iar cel mai electronegativ element fluorul, se află în colțul din dreapta sus.

Se numește *energie de ionizare*, energia minimă necesară pentru a smulge primul electron dintr-un atom neutru (în stare gazoasă). Se exprimă în eV (sau kJ) și este numeric egală cu potențialul de ionizare exprimat în volți, V. Energia de ionizare este o măsură a caracterului electropozitiv al elementelor.

Variația primului potențial de ionizare al elementelor H→Kr este dată în figura 1.14.

Periodicitatea valorii energiei de ionizare este evidentă:

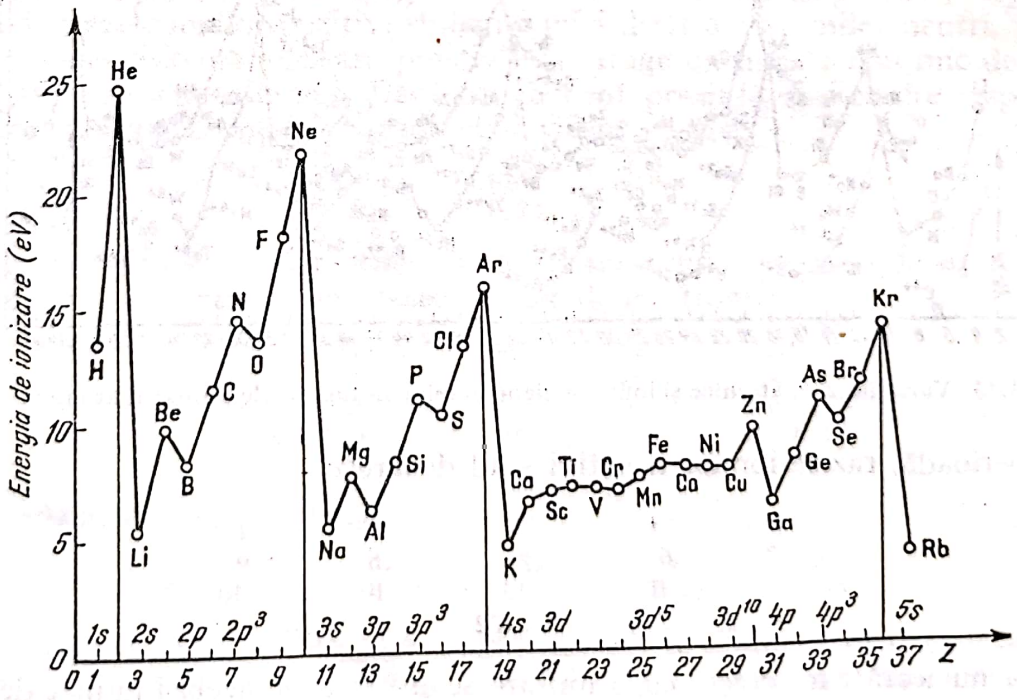
— gazele rare au energiile de ionizare maxime, deoarece pentru a ioniza trebuie să se distrugă o configurație stabilă de 8 electroni;

— metalele alcaline au potențial de ionizare scăzut deoarece electronul *s* din stratul de valență este bine ecranat de electronii *s* și *p* ai păturilor interioare, așa că sarcina nucleară care acționează asupra electronului de valență este mică;

— sarcina nucleară ce acționează asupra nivelului electronic exterior crește în interiorul perioadei. Paralel crește și potențialul de ionizare, dar creșterea nu este regulată. Cînd îndepărtarea unui electron lasă un ion cu simetria sferică, de exemplu:

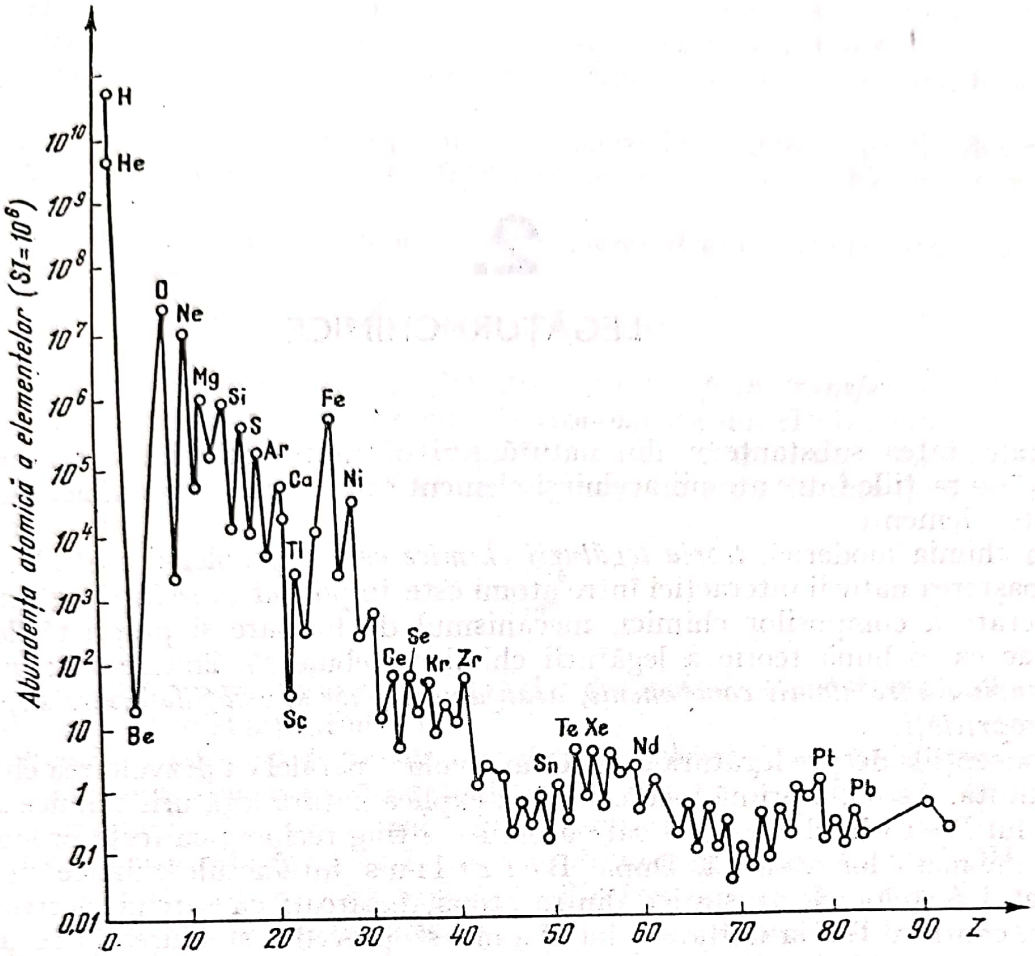
$$B\ (1s^2 2s^2 2p^1) \rightarrow B^+(1s^2 2s^2) + \bar{e}$$
$$O\ (1s^2 2s^2 2p^4) \rightarrow O^+(1s^2 2s^2 2p^3) + \bar{e}$$

energia necesară este de obicei mai mică decît energia de ionizare a elementului precedent.



1.14. Dependența energiei de ionizare de numărul atomic Z.

Scanned with OKEN Scanner



1.15. Abundența elementelor chimice în Univers în funcție de numărul atomic Z.

Afinitatea pentru electroni este o măsură a caracterului electronegativ al elementelor. Ca și caracterul electronegativ, afinitatea pentru electroni crește în perioade de la stînga la dreapta și scade în grupe de sus în jos.

Răspîndirea elementelor în natură este o caracteristică foarte importantă. Se exprimă prin procente de greutate (C l a r k) sau prin procente de atomi. Și această proprietate variază periodic. Din curba abundenței elementelor chimice în Univers funcție de numărul de ordine Z (fig. 1.15) se desprind următoarele:

— cele mai comune elemente sînt H și He. Materia cosmică constă din 3/4 hidrogen și 1/4 heliu (ca masă);

— abundența nucleilor în natură scade repede cu creșterea numărului de masă (masei atomice);

— abundența relativă a nucleilor cu număr par de protoni este mai mare decît a nucleilor cu număr impar. Pe Pămînt, elementele cu număr atomic par constituie 86% din masa crustei și aceia cu număr impar aproximativ 14%.

Scanned with OKEN Scanner

2.

LEGĂTURI CHIMICE

Majoritatea substanțelor din natură sau obținute artificial sînt rezultate prin interacțiile între atomii aceluiași element sau între atomii a două sau mai multe elemente.

În chimia modernă, *teoria legăturii chimice* este o problemă centrală. Fără cunoașterea naturii interacției între atomi este imposibil să se înțeleagă marea varietate a compușilor chimici, mecanismul de formare și proprietățile lor. De aceea, o bună teorie a legăturii chimice trebuie să lămurească: *natura legăturii dintre atomii componenți, aranjamentul lor și relațiile dintre structură și proprietăți.*

Concepțiile despre legătura chimică au evoluat paralel cu dezvoltarea chimiei ca știință. Astfel, o primă încercare de a explica natura legăturii chimice aparține lui B e r t h o l e t după care atomii se trag reciproc cu forțe proporționale cu masa lor atomică. După B e r z e l i u s interacțiile chimice sînt rezultatul forțelor electrostatice dintre atomi, încărcați cu sarcini electrice de semn contrar. Teoria unitară a lui D u m a s prevedea stabilirea între atomi a unor forțe chimice (fiecare element era caracterizat prin forța sa chimică). Un pas înainte îl face teoria lui B u t l e r o v care stabilește *noțiunea de structură chimică*, noțiune care se referă la *aranjarea spațială a atomilor în molecule*, la *legăturile care îi unesc*, precum și la *influența reciprocă dintre atomi.*

Studiile asupra structurii învelișului de electroni al atomului au dus la concluzia că legăturile chimice sînt determinate exclusiv de învelișul exterior de electroni ai atomilor. Se elaborează o *teorie electronică a legăturii chimice* și paralel cu aceasta se elaborează *teoria mecanic-cuantică a covalenței.*

Azi se disting următoarele tipuri de legături chimice: *legătura ionică (heteropolară sau electrovalentă), legătura covalentă (homeopolară), legătura metalică, legătura de hidrogen* și *legătura prin forțe* v a n d e r W a a l s.

2.1. LEGĂTURA IONICĂ (ELECTROVALENTĂ)

Legătura ionică presupune existența unor ioni (atomi încărcați cu sarcini electrice), complet despărțiți, între care se manifestă atracții electrostatice de tip coulombian.

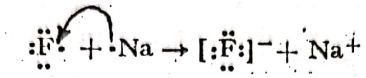
K o s s e l și L e w i s, simultan, fac prima încercare de a explica formarea compușilor ionici pe baza modelului atomic B o h r-S o m m e r f e l d. K o s s e l sesizînd importanța configurației stabile de gaz inert *consideră că elementele reacționează între ele pentru ca atomii acestora să-și realizeze configurația de octet.*

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, halogenii (grupa VII *A*) și elementele calcogene din grupa VI *A* cu șapte, respectiv șase electroni pe ultimul strat electronic tind să cîștige unul respectiv doi electroni pentru a-și realiza configurația stabilă de octet, formînd ioni negativi. Sînt *elemente electronegative*.

Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase pierd ușor unul respectiv doi electroni, formînd ioni pozitivi cu configurația de opt electroni. Ele sînt *elemente electropozitive*.

Reacția chimică dintre un halogen și un metal alcalin duce la formarea unei combinații ionice.



Formarea unei combinații ionice are deci loc prin transfer de electroni (cedare de electroni de către atomul electropozitiv celui electronegativ). Ionii astfel formați se atrag electrostatic pînă la distanța minimă, compatibilă cu repulsia dintre învelișurile lor electronice. Forța de atracție este dată de *legea lui* Coulomb:

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon d^2},$$

unde: $e_1 = e_2$ sînt sarcinile electrice ale celor doi ioni; ε — constanta dielectrică a mediului; d — distanța dintre ioni.

Electrovalența este dată de numărul de electroni schimbați de atomii considerați. Cu cît elementele sînt mai depărtate de gazele rare, cu atît tendința lor spre a forma combinații ionice este mai mică. Electrovalența 3+ este rar întîlnită (Al^{3+} existent în soluție sau cristale este de fapt hexahidratat: $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, iar electrovalența 4+ este excepțională. Electrovalențele 3—, 4— sînt necunoscute la ionii simplii (se întîlnesc numai la ionii complecși și în unele rețele cristaline, Be_2C).

Teoria octetului este totuși limitată de o serie de insuficiențe, astfel o insuficiență constă în faptul că numai elementele din grupele principale pot realiza ioni cu configurație de octet (s^2p^6), ceea ce ar sugera că formarea de legături ionice ar fi caracteristică numai acestor elemente. Se știe, însă, că și elementele tranziționale realizează legături ionice, dar ionii acestora au structuri cu stratul *d* complet ocupat ($(n-1)\,d^{10}$ (Zn^{2+}, Cu^+, Ga^{3+}) sau structuri cu stratul *d* incomplet (Fe^{2+} d^6, Fe^{3+} d^5). De asemenea, hidrogenul în anionul hidrură, H^-, are configurația de dublet ($1s^2$).

S-a arătat că energia de ionizare *I*, dă indicații asupra caracterului electropozitiv al elementului, iar afinitatea pentru electroni, *A*, dă indicații asupra caracterului electronegativ.

Prin energie de ionizare se înțelege energia minimă necesară smulgerii primului electron din stratul de valență (v. tab. 2.1.). Ionizarea este deci un proces endoterm și se notează cu semnul plus, $+I$.

Afinitatea pentru electroni reprezintă energia intervenită la alipirea unui electron suplimentar la atomul neutru (v. tab. 2.1). Pentru elementele puternic electronegative alipirea se face cu degajare de energie, procesul este exoterm și decurge spontan, iar afinitatea poartă semnul minus, $-A$.

Dacă procesul decurge endoterm, spunem că elementul este lipsit de electronegativitate, iar afinitatea se notează cu semnul plus, $+A$.

Comparînd afinitatea pentru electron a elementelor cele mai electronegative cu potențialele de ionizare ale elementelor cele mai electropozitive, se constată că afinitatea pentru electroni a fluorului depășește numai energia de ionizare

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.1

Energia de ionizare, afinitatea pentru electroni (eV) și electronegativitatea relativă a cîtorva elemente

Elementul	F	O	Cl	Br	I	S	Li	Na	K	Cs
I	17,42	13,62	12,96	11,84	10,44	10,36	5,39	5,14	4,34	3,89
A	−4,03	−3,8	−3,74	−3,65	−3,30	−2,66	—	—	—	—
$\chi = I - A$	21,45	17,42	16,70	15,49	13,74	13,02	5,39	5,14	4,34	3,89
χ_{rel}	4,10	3,50	3,10	2,74	2,50	2,50	1,00	0,90	0,85	0,70

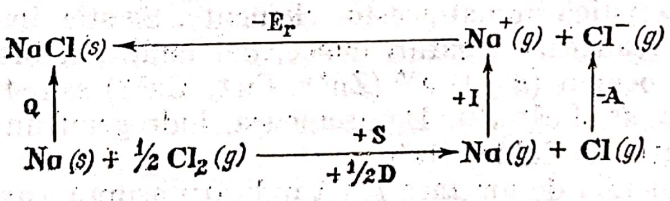
a cesiului, încît combinarea celor două elemente este un proces exoterm, spontan.

Alipirea unui electron la atomul de fluor nu eliberează energie suficientă pentru a ioniza nici un alt element. Totuși combinațiile ionice se formează spontan din elemente în stare liberă, deoarece intervin și alți factori energetici. În cazul formării unei substanțe ionice solide, intervine energia de rețea, iar în cazul formării unei substanțe în soluție, intervine energia de solvatare a ionilor.

Prin energia de rețea se înțelege energia ce se degajă la formarea unui mol de substanță cristalină, direct din ioni gazoși aduși de la infinit.

Caracterul spontan al formării compușilor ionici prin intervenția altor factori energetici este confirmat *prin bilanțul caloric al transformărilor din ciclul* H a b e r-B o r n.

De exemplu, la formarea clorurii de sodiu din clor molecular gazos și sodiu metalic, intervin următoarele etape, cu factorii energetici respectivi:



— *sublimarea* Na *metalic*, proces endoterm, S = căldura latentă de sublimare, = 101 kJ/at. gram;

— *disocierea moleculelor de clor*, proces endoterm, D = energie de disociere = 218 kJ/mol;

— *ionizarea atomilor de sodiu*, proces endoterm, I_{Na} = 494 kJ/atom-gram;

— *alipirea unui electron la atomul de clor*, proces exoterm $A_{Cl} = -365{,}2$ kJ/at. gram);

— *reunirea ionilor de* Cl^- *și* Na^+ în rețeaua clorurii de sodiu este un proces puternic exoterm:

$$E_r = -764 \text{ kJ/mol.}$$

— Q = căldura de formare a unui mol de NaCl solidă direct din elemente.

Scanned with OKEN Scanner

Din *legea lui* H e s s (căldura de formare a unei substanțe este aceeași, indiferent dacă se formează printr-o reacție sau printr-un șir de reacții) efectul caloric global este:

$$Q = S + \frac{1}{2} D + I - A - E_r.$$

Înlocuind valorile numerice respective, se obține pentru căldura de formare, $Q = -425{,}2$ kJ/mol, valoare ce dovedește prin semn și mărime că procesul este exoterm și spontan.

S-a căutat o *mărime care să exprime cantitativ tendința unui element de a forma legătură ionică* și s-a ajuns astfel la noțiunea de *electronegativitate*. Noțiunea de electronegativitate acceptată astăzi cuprinde două aspecte.

— *tendința de a pierde proprii electroni* măsurată prin *energia de ionizare, I*, exprimată în eV și

— *ușurința de a capta electroni*, măsurată de afinitatea *față de electroni, A*.

După M u l l i k e n se poate considera *diferența* $(I-A)$ *ca măsură a electronegativității unui atom*.

Pentru a compara între ele electronegativitatea diferitelor elemente P a u l i n g a raportat valoarea diferenței $(I-A)$ la valoarea diferenței $(I-A)$ unui anumit element (Li), obținînd *electronegativitatea relativă* $\overline{\chi}_{rel}$ *a elementelor* (v. tab. 2.1).

$$\overline{\chi}_{rel} = \frac{I - A}{I_{Li} - A_{Li}}.$$

În tabelul 2.2 sînt date electronegativitățile relative ale elementelor după P a u l i n g.

Folosind electronegativitatea drept criteriu, legătura ionică se realizează între elemente cu electronegativitate foarte diferite $\overline{\chi}_A \neq \overline{\chi}_B$ *prin transfer de electroni și atracții electrostatice*. Compușii ionici prezintă o serie de proprietăți caracteristice. Sînt *corpuri solide cristalizate* (în nodurile rețelei se găsesc ioni între care se exercită atracții electrostatice) cu *puncte de topire ridicate* (NaF la 980°C, MgF_2 la 1400°C). În general compușii ionici sînt *solubili în apă și soluțiile lor conduc curentul electric*. De asemenea topiturile lor conduc curentul electric.

Legătura ionică este o legătură nerigid orientată în spațiu.

2.2. LEGĂTURA COVALENTĂ

Legătura covalentă se realizează prin *punere în comun de electroni*, cîte unul sau mai mulți din partea fiecărui atom formînd *perechi de electroni*. Covalența se stabilește *între elemente cu caracter chimic apropiat sau atomi identici*.

Conform *teoriei electronice a lui* L e w i s și L a n g m u i r (teoria octetului), atomii aceluiași element sau ai elementelor cu caracter chimic apropiat tind spre configurații de 8 electroni și prin punere în comun de electroni. Fiecare din cei doi atomi contribuie cu cîte un electron.

De exemplu, la formarea moleculei de clor, Cl_2, fiecare atom de clor își pune în comun cîte un electron, realizîndu-și fiecare o configurație de 8 electroni.

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.2

Electronegativitățile elementelor după Pauling

I	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	III	IV	III	II	I*	
H																	He
2,1																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1	1,47											2,01	2,50	3,07	3,50	4,10	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,90	1,23											1,47	1,74	2,19	2,50	3,10	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,85	1,04	1,30	1,52	1,45	1,56	1,50	1,64	1,70	1,75	1,9	1,66	1,81	1,8	2,00	2,55	2,74	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,80	1,01	1,32	1,22	1,23	1,80	1,9	1,42	1,45	1,35	1,9	1,7	1,49	1,72	1,82	2,01	2,50	
Cs	Ba	La	Ht	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0,70	0,97	1,01	1,23	1,33	1,70	1,9	1,52	1,55	1,44	1,42	1,9	1,44	1,55	1,67	1,76	1,96	
Fr	Ra	Ac															
0,70	0,90	1,00															
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				1,06	1,07	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,06	1,14
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		
				1,11	1,14	1,22	1,22	1,22									

* Cifrele romane redau starea de oxidare

Scanned with OKEN Scanner

Perechea de electroni care realizează legătura se numește *electroni participanți* și se notează schematic prin liniuța de valență (Cl—Cl).

În molecula de azot, N_2, cei doi atomi de N își pun în comun fiecare cîte 3 electroni formînd o tricovalență,: N ≡ N :

$$:\dot{N}: + :\dot{N}: \rightarrow :N:::N:$$

Teoria nu poate explica rațiunea pentru care s-a făcut o astfel de împerechere (deci însăși esența legăturii chimice covalente). De asemenea sînt unele molecule ca: BF_3, BeX_2 deficitare electronic (care nu-și realizează octetul) și care sînt destul de stabile.

Teoria mecanicii cuantice a covalenței elucidează natura fizică a legăturii, explică saturația mutuală a covalențelor cît și orientarea lor în spațiu.

Tratarea legăturii chimice mecanic-cuantic se face prin procedee de aproximație. Se cunosc două metode teoretice de aproximație:

1) Metoda perechilor de electroni sau *a legăturii de valență (MLV)* elaborată de P a u l i n g-S l a t e r.

2). Metoda orbitalilor moleculari (OM) elaborată de H u n d, M u l l i k a n.

Metodele deși pleacă de la premize diferite, din funcțiile de undă ale orbitalilor atomici, calculează funcția de undă a orbitalilor moleculari și din acestea proprietățile fundamentale ale legăturii (distanța interatomică, energia de legătură) ajungînd la aceleași rezultate.

2.2.1 METODA LEGĂTURII DE VALENȚĂ

În cadrul primei teorii se presupune că legătura se stabilește mereu prin perechi de electroni cu spinul antiparalel. Cei doi parteneri atomici contribuie la fiecare pereche cu cîte un electron care înainte era celibatar. Numărul de covalențe posibile pentru un atom este egal cu numărul de electroni celibatari de care el dispune. La apropierea celor doi atomi, orbitalii lor atomici se acoperă reciproc pe o suprafață din ce în ce mai mare, ajungînd să se contopească într-un singur orbital comun, care aparține ambilor atomi, numit orbital molecular. Orbitalul molecular conține numai doi electroni cu spinul antiparalel. Altfel spus, norii electronilor împerecheați se contopesc într-un nor unic concentrat în jurul axei de legătură, deci a liniei schematice de valență. *Liniuța de valență* reprezintă *o pereche de electroni cu spinul antiparalel.* Se spune că electronii de legătură sînt localizați la atomii direct legați.

Metoda legăturii de valență explică saturarea. Un atom de hidrogen se combină doar cu un singur atom de hidrogen, pentru că într-un orbital molecular nu încap decît doi electroni cu spinul antiparalel (v. fig. 2.1).

De asemenea *MLV* apreciază tăria legăturii și poate explica dirijarea valenței în spațiu.

Tăria legăturii se apreciază din valoarea integralei suprafeței de acoperire a orbitalilor. Dacă prin acoperirea orbitalilor atomici *s* rezultă o legătură de tărie 1, pentru stările *p* și *d*, tăria legăturii este 1,73 respectiv 2,236.

Norii electronilor *p* ocupă trei zone bilobate orientate de-a lungul celor trei axe ale sistemului de coordonate.

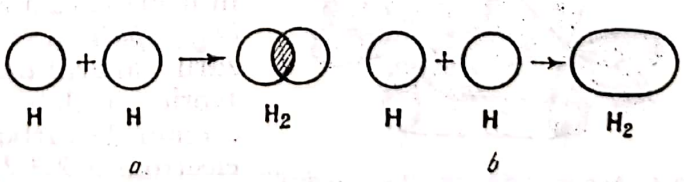
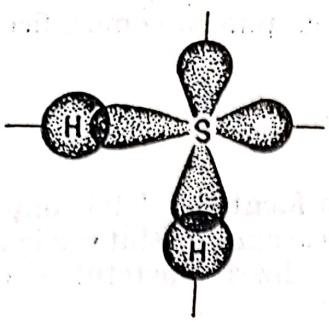
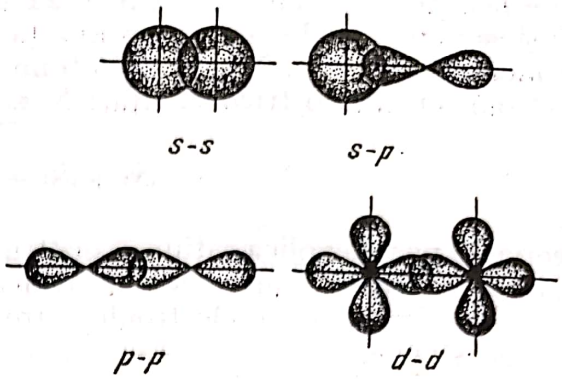


Fig. 2.1. *a* — Schema formării moleculei de H_2; *b* — formarea orbitalului molecular σ.

Scanned with OKEN Scanner



2.2. Acoperirea orbitalilor atomici la formarea moleculei de hidrogen sulfurat.



2.3. Formarea legăturii σ prin acoperirea orbitalilor atomici *s-s; s-p; p-p* și *d-d*.

Legăturile chimice realizate prin electronii p vor face între ele unghiuri de 90°. De exemplu, în hidrogenul sulfurat, H_2S, atomul de sulf participă la legături prin doi electroni p: $\frac{3s}{\uparrow\downarrow}$ $\frac{}{}$ $\frac{3p}{\uparrow}$ $\frac{}{\uparrow}$ (fig. 2.2). Se așteaptă ca unghiul H $\hat{S}$ H să fie 90°. Experimental s-au găsit 92°. Și orbitalii d, cu distribuții spațiale tetralobate, oferă direcții privilegiate de maximă suprapunere. Deoarece electronii s au simetrie sferică, și deci nu manifestă o direcție privilegiată, legătura covalentă realizată prin interacția electronilor s nu este orientată.

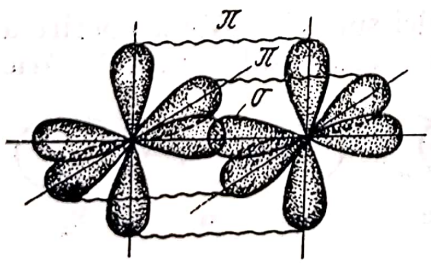
Legătura covalentă, care se stabilește între electronii ce intră în rezonanță de-a lungul axei de legătură se *numește legătura* σ (fig. 2.3), iar electronii care o realizează se numesc *electroni* σ. Atomii unor elemente posedă și *electroni cu orbitali extinși* într-un plan perpendicular pe orbitalii electronilor σ. Acești electroni se numesc *electroni* π. La formarea legăturii, electronii π pot rămîne localizați pe un atom alcătuind perechea de electroni neparticipanți sau se pot delocaliza pe legătura σ alcătuind legătura dublă:

$$A \overset{\pi}{=} B.$$
$$\sigma$$

De exemplu, în molecula de azot, N_2, cei doi atomi sînt triplu legați : o legătură σ și două legături π realizate prin acoperirea orbitalilor p_y și p_z în planuri perpendiculare pe planul legăturii σ (fig. 2.4).

Deci *legătura* π se realizează prin acoperirea orbitalilor atomici într-un plan perpendicular pe planul legăturii σ.

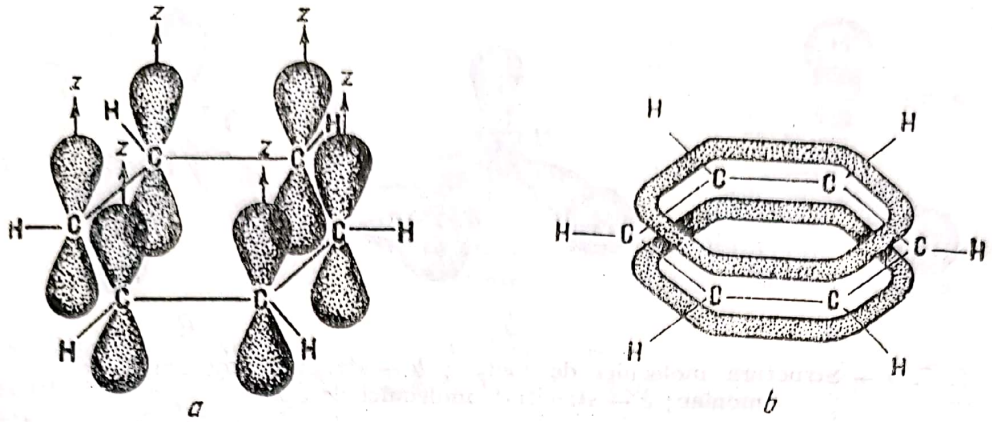
Electronii π se pot delocaliza și pe mai mulți atomi. De exemplu, în benzen (fig. 2.5, *a*) electronii π (fig. 2.5, *b*) se delocalizează pe întreg ciclul de 6 atomi.



2.4. Acoperirea orbitalilor atomici în molecula de azot, formarea legăturii π.

Hibridizarea. Se numește *hibridizare* procesul de *modificare a orbitalilor atomici puri* în urma căruia *rezultă orbitali cu aceeași distribuție spațială și egali în energie*. Teoria hibridizării a apărut din necesitatea punerii de acord a teoriei cu datele experimentale. De exemplu, atomul de carbon cu următoarea configurație electronică $2s^2\ 2p^2$ ar trebui să fie dicovalent. Totuși chimia carbonului este chimia unui element tetracovalent. Mai mult, în metan, CH_4, cele

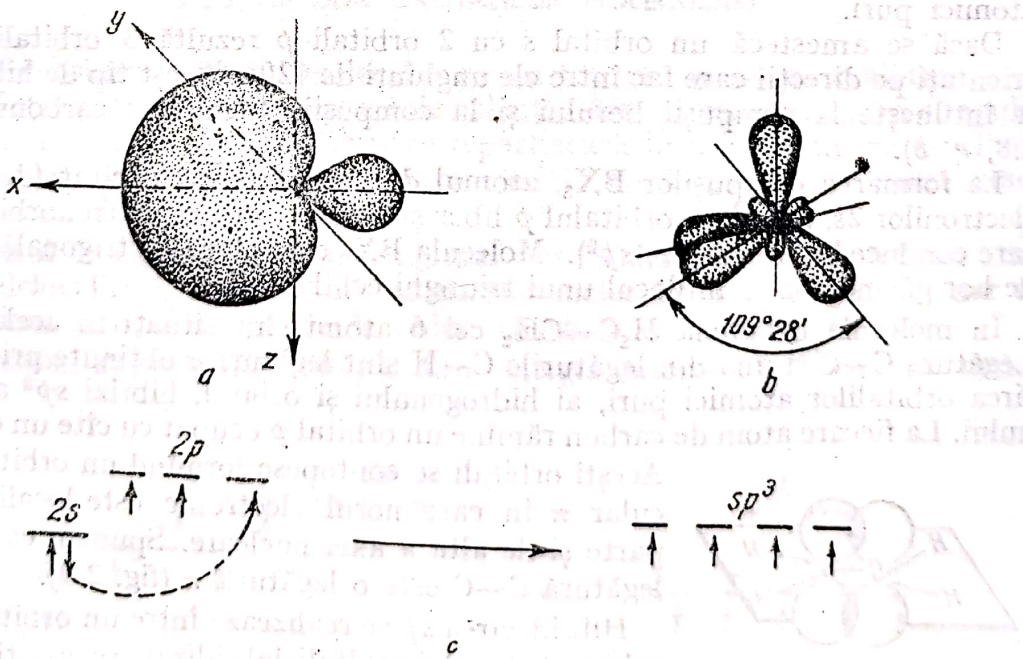
Scanned with OKEN Scanner



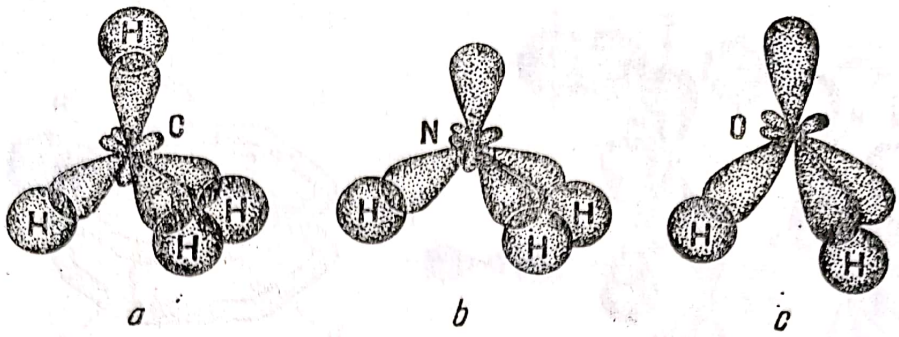
2.5. *a* — Distribuția norului electronilor *p* în molecula de benzen; *b* — Delocalizarea electronilor π în molecula de benzen.

patru legături sînt identice și fac între ele un unghi de 109°28′. Experimenta s-a dovedit configurația tetraedrică regulată a CH_4. S-a presupus ca la formarea moleculei de metan, atomul de carbon participă excitat, adică electronii *s* s-au decuplat și unul din ei a sărit pe orbitalul *p* liber. Energia de decuplare a electronului *s* este mică, iar saltul este posibil, diferența energetică între orbitalii *s* și *p* fiind mică. Cei patru orbitali ai atomului de carbon excitat, purtînd fiecare cîte un electron, se amestecă între ei ducînd la patru orbitali hibrizi egali energetic și cu aceeași distribuție spațială orientați către vîrfurile unui tetraedru regulat. Deci prin amestecarea unui orbital atomic *s* cu trei orbitali atomici *p* se realizează o hibridizare sp^3. Un orbital hibrid se reprezintă ca în figura 2.6, *a*, adică distribuția norului electronic este inegală întrei cei doi lobi ai fiecărui orbital hibrid și aceasta permite o suprapunere pe o suprafață mai mare și în consecință o legătură și mai puternică (fig. 2.6, *a*, *b*, *c*).

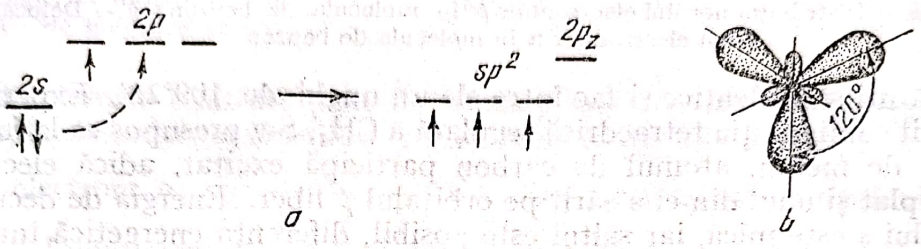
Se pare că și în amoniac și apă avem o hibridizare sp^3. Dacă legăturile s-ar fi realizat prin orbitali atomici *p* puri unghiurile ar fi fost de 90°, însă unghiu-



2.6. *a* — Orbital hibrid; *b* — Distribuția norului electronic în hibridizarea sp^3; *c* — schema hibridizării sp^3: atomul de carbon în stare fundamentală și hibridizat sp^3.



2.7. *a* — Structura moleculei de metan; *b* — structura moleculei de amoniac; *c* — structura moleculei de apă.



2.8. Schema hibridizării sp^2:
a — atomul de bor în stare fundamentală și hibridizat sp^2; *b* — orbital hibridizat sp^2.

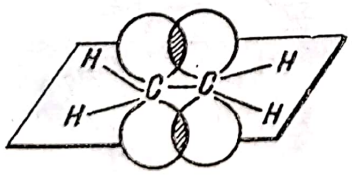
rile de 107°, respectiv de 105° fac posibilă o hibridizare sp^3; un dublet neparticipant la atomul de azot, respectiv două dublete neparticipante de la atomul de oxigen ar ocupa unul respectiv doi orbitali hibrizi; atomul de azot respectiv de oxigen participînd la legături prin orbitali hibrizi (fig. 2.7, *a*, *b*, *c*).

Hibridizarea nu are loc la elementele cu numere de ordine mari. De exemplu în fosfină, PH_3, și în hidrogenul sulfurat, H_2S, unghiurile de valență sînt 93° respectiv 92°, adică atomii de fosfor și sulf participă la legături prin orbitali atomici puri.

Dacă se amestecă un orbital *s* cu 2 orbitali *p* rezultă 3 orbitali hibrizi orientați pe direcții care fac între ele unghiuri de 120°. Acest tip de hibridizare se întîlnește la compușii borului și la compușii etilenici ai carbonului (fig. 2.8, *a*, *b*).

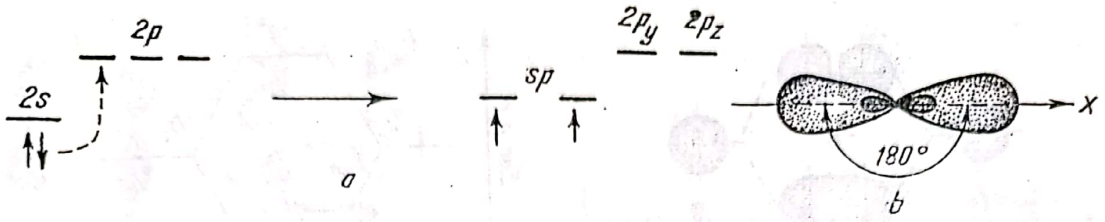
La formarea compușilor BX_3, atomul de bor participă excitat (decuplarea electronilor 2*s*, saltul pe orbitalul *p* liber și amestecarea celor trei orbitali puri care conduce la hibridizare sp^2). Molecula BX_3 este plană — trigonală, atomul de bor găsindu-se în mijlocul unui triunghi echilateral.

În molecula de etenă $H_2C{=}CH_2$ cei 6 atomi sînt situați în același plan. Legătura C—C și una din legăturile C—H sînt legături σ obținute prin acoperirea orbitalilor atomici puri, ai hidrogenului și orbitali hibrizi sp^2 ai carbonului. La fiecare atom de carbon rămîne un orbital *p* ocupat cu cîte un electron. Acești orbitali se contopesc formînd un orbital molecular π în care norul electronic este localizat de o parte și de alta a axei nucleare. Spunem că a doua legătură C—C este o legătură π (fig. 2.9).



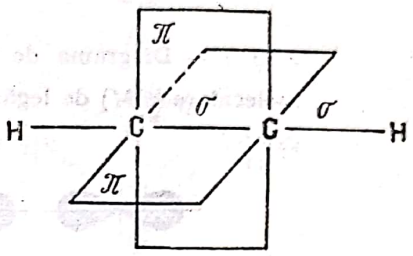
2.9. Formarea unei legături π între doi atomi de carbon, în molecula etenei.

Hibridizarea *sp* se realizează între un orbital *s* și un orbital *p*. Cei doi orbitali hibridizați rezultați sînt coliniari. Se întîlnește la compușii beriliului, BeX_2, (fig. 2.10) și în compușii acetilenici ai carbonului.



2.10. Schema hibridizării *sp*:
a — atomul de beriliu în stare fundamentală și hibridizat *sp*; *b* — orbital hibridizat *sp*.

În molecula de acetilenă $HC \equiv CH$ cei doi atomi de carbon realizează o legătură σ și două legături π. La legăturile σ_{C-C} și σ_{C-H}, atomii de carbon participă în stare hibridizată *sp*. Cei doi orbitali atomici *p* rămași la fiecare atom de carbon realizează două legături π, ale căror planuri sînt perpendiculare între ele și pe axa nucleelor (fig. 2.11).



2.11. Planurile celor două legături π între doi atomi de carbon în molecula acetilenei.

Există și hibridizări cu participarea orbitalilor *d* întîlnite la compușii elementelor tranziționale și la compușii halogenați ai unor elemente în stări de oxidare superioară. De exemplu, pentaclorura de fosfor. PCl_5 și hexafluorura de sulf, SF_6, compuși în care fosforul participă hibridizat sp^3d, iar sulful hibridizat sp^3d^2.

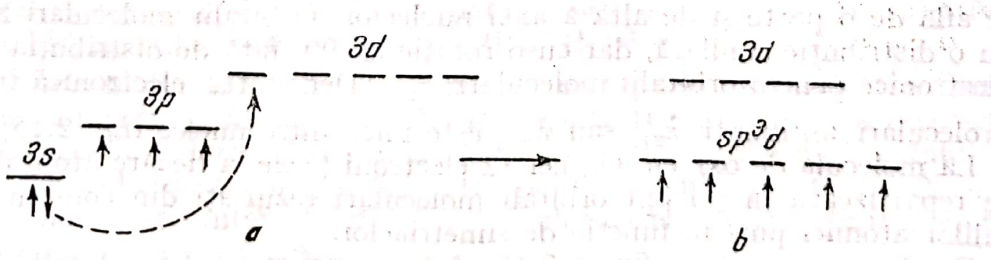
Datorită existenței orbitalilor 3*d* liberi, fosforul poate să participe prin cinci orbitali hibrizi rezultați prin amestecarea unui orbital *s* cu trei *p* și un orbital *d*, după decuplarea electronilor 3*s* și promovarea unuia pe un orbital 3*d* liber. Moleculele PX_5 au structura de bipirimidină trigonală (fig. 2.12).

2.2.2. METODA ORBITALILOR MOLECULARI

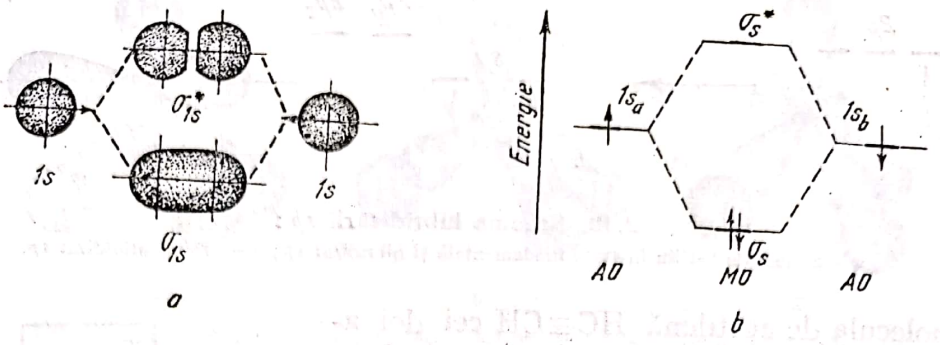
MOM consideră edificiul molecular ca un tot unic și nu ca o alăturare de atomi. Toți electronii, nu numai cei de valență, sînt supuși la acțiunea cîmpului electronic rezultant al nucleelor și se repartizează în acest cîmp pe nivele de energie succesive, existente sau apărute odată cu formarea moleculei exact ca în atomul liber.

În cadrul teoriei *OM*, electronii nu mai sînt localizați la o legătură sau alta, ci sînt delocalizați, aparțin toți, edificiului molecular în întregul lui, dar se diferențiază între ei din punct de vedere energetic devenind:

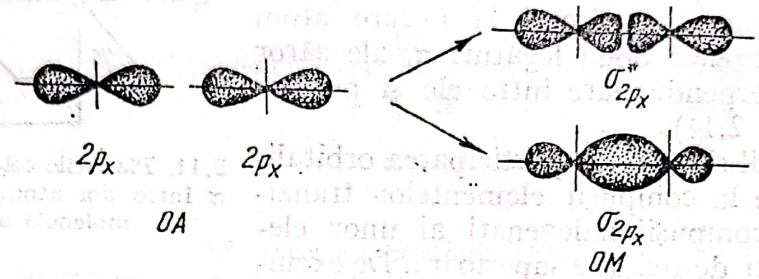
— *electroni de legătură (lianți)* a căror energie descrește la formarea moleculei;



2.12. Schema hibridizării sp^3d:
a — atomul de fosfor în stare fundamentală; *b* — în stare hibridizată sp^3d.



2.13. *a* — Diagrama de formare și *b* — reprezentarea schematică a orbitalei moleculare (*OM*) de legătură σ_{1s} și anti-legătură $\overset{*}{\sigma}_{1s}$ în molecula de hidrogen.



2.14. Diagrama de formare a orbitalei moleculare (*OM*) de legătură σ_{2px} și antilegătură $\overset{*}{\sigma}_{2px}$.

— *electroni de antilegătură (antilianți)* a căror energie crește la formarea moleculei;

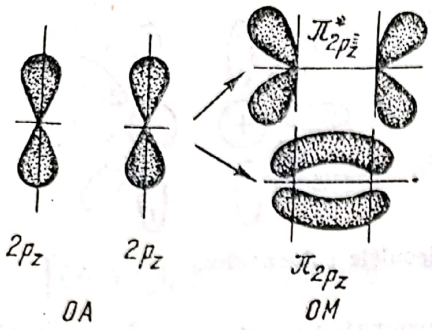
— *electroni de nelegătură (nelianți)* care nu-și modifică energia la formarea moleculei; sînt electronii straturilor inferioare.

Calcule matematice arată că din combinarea a doi orbitali atomici de aceeași simetrie rezultă 2 orbitali moleculari, unul mai sărac în energie și deci mai stabil numit *orbital molecular de legătură* și altul mai bogat în energie, mai puțin stabil, numit *orbital de antilegătură*. De exemplu, la formarea moleculei de H_2 combinarea celor doi orbitali atomici duce la formarea a doi orbitali moleculari: orbitalul molecular de legătură σ_{1s} și cel de antilegătură $\overset{*}{\sigma}_{1s}$ (fig. 2.13). Cei doi electroni ocupă orbitalul molecular de legătură.

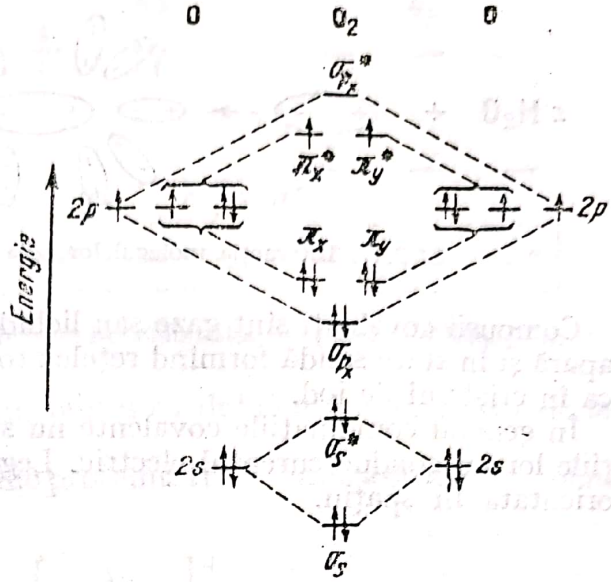
Dacă interacționează orbitali atomici $2p$, apar două tipuri de orbitali moleculari σ_{2p} și π_{2p}, primul tip fiind format din combinarea a doi orbitali atomici $2p_x$ dezvoltați de-a lungul axei care leagă nucleele atomice (fig. 2.14). Orbitalul molecular de tip π_{2p} rezultă din combinarea orbitalilor $2p_y$ sau $2p_z$ dezvoltați în plane perpendiculare pe axa care leagă nucleele atomice. Distribuția densității electronice într-un orbital molecular π_{2pz} corespunde la două regiuni care se află de o parte și de alta a axei nucleelor. Orbitalii moleculari lianți π_{2py} au o distribuție similară, dar cu o rotație de 90° față de distribuția densității electronice pentru orbitalii moleculari π_{2pz}. Densitatea electronică în orbitalii moleculari antilianți $\overset{*}{\pi}_{2pz}$ sau $\overset{*}{\pi}_{2py}$ este mică între nuclee (fig. 2.15).

La molecula de oxigen, O_2, cei 12 electroni (6 de la fiecare atom de oxigen) se repartizează în cei opt orbitali moleculari rezultați din combinarea orbitalilor atomici puri în funcție de simetria lor.

După cum se vede în figura 2.16, sînt ocupați și cei doi orbitali degenerați de antilegătură $\overset{*}{\pi}_{2py}$ și $\overset{*}{\pi}_{2pz}$, care în conformitate cu *regula lui* Hund se



2.15. Diagrama de formare a orbitalei moleculare (*OM*) de legătură π_{2pz} și antilegătură $\overset{*}{\pi}_{2pz}$.



2.16. Diagrama orbitalilor moleculari ai moleculei de oxigen. ⟶

ocupă fiecare cu cîte un electron. Deci, molecula de oxigen are doi electroni cu spinul paralel, fapt ce-i explică paramagnetismul observat experimental.

Formula electronică a moleculei de O_2 este:

$$\sigma 1s^2 \overset{*}{\sigma} 1s^2 \sigma 2s^2 \overset{*}{\sigma} 2s^2 \sigma 2p_x^2 \pi 2p_y^2 \pi 2p_z^2 \overset{*}{\pi} 2p_y^1 \overset{*}{\pi} 2p_z^1.$$

Multiplicitatea legăturii sau ordinul de legătură este dat de semidiferența:

$$\frac{\textit{Nr. electronilor lianți} - \textit{Nr. electronilor antilianți}}{2}.$$

Pentru molecula de oxigen ordinul de legătură este 2 adică există o dublă legătură în care una din legături este σ și alta π.

2.2.3. LEGĂTURA COVALENT-POLARĂ

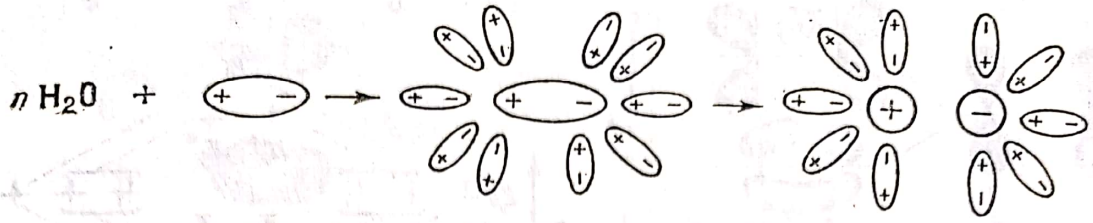
Legătura covalent-polară se realizează între atomi cu electronegativitate relativă, χ_{rel}, apropiată.

Polaritatea legăturii se datorește faptului că perechea de electroni este atrasă mai mult către atomul cu afinitate mai mare pentru electroni. Spre exemplu, în acidul clorhidric, HCl, dubletul electronic este atras către clor, atomul cu electronegativitate mai mare, care capătă o sarcină fracționară negativă, în timp ce hidrogenul capătă sarcină pozitivă, $H^{(+\delta)}—Cl^{(-\delta)}$.

Pentru unele molecule polare acest început de separare de sarcină se desăvîrșește în momentul dizolvării (H—X) în dizolvanți (apă) datorită interacțiunii cu moleculele polare ale acestuia. Moleculele polare ale dizolvantului se orientează cu polii de semn contrar către polii moleculei polare H—X și îi atrag. În urma acestei interacții (fig. 2.17), molecula H—X se rupe în punctul în care legătura este mai polară.

Legătura polară este cazul general al legăturii chimice. Covalența și electrocovalența sînt cazuri limită ideale.

Scanned with OKEN Scanner



2.17. Interacția moleculelor polare cu moleculele solventului.

Compușii covalenți sînt gaze sau lichide la temperatura camerei, dar pot să apară și în stare solidă formînd rețele atomice, de tip diamant, sau moleculare ca în cristalul de iod.

În general combinațiile covalente nu sînt solubile în apă și dacă sînt, soluțiile lor nu conduc curentul electric. Legătura covalentă este o legătură rigid orientată în spațiu.

2.3. LEGĂTURA COVALENT-COORDINATIVĂ (DATIVĂ)

Este un *caz particular al legăturii covalente*. Se deosebește de aceasta prin faptul că electronii puși în comun provin numai de la unul din atomii interesați în legătură.

Un exemplu ni-l oferă reacția între trifluorura de bor, BF_3, și amoniac:

$$BF_3 + :NH_3 = F_3B:NH_3$$

Dubletul nepartcipant al azotului ocupă orbitalul p_z vacant al borului; în felul acesta borul își realizează configurația de octet.

Legătura covalent-coordinativă se reprezintă printr-o săgeată care pleacă de la atomul donor (cel ce dă dubletul electronic) către acceptor (atomul ce primește electronii). Din aceste motive legătura se mai numește și *legătură dativă:*

$$F_3B \leftarrow NH_3$$

Acceptorul capătă sarcina formală negativă, în timp ce donorul capătă o sarcină formală pozitivă:

$$F_3B^{(-)}—NH_3^{(+)}$$

Legătura covalent-coordinativă se mai numește și *semiionică* datorită polarității formale cîștigate.

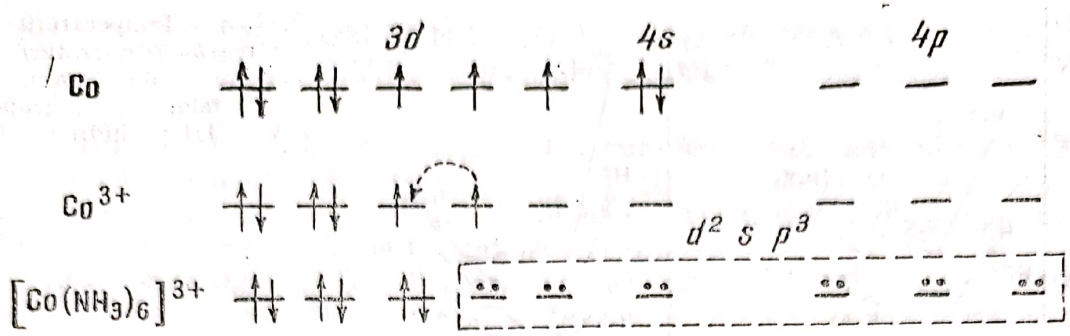
Moleculele care cedează o pereche de electroni se numesc *baze* Lewis, iar acelea care acceptă dubletul se numesc *acizi* Lewis. Molecula de trifluorură de bor, BF_3, joacă rol de *acid* Lewis (acceptor de electroni), în timp ce molecula de amoniac, NH_3, este o *bază* Lewis (fiind donorul perechii de electroni).

În categoria *acizilor* Lewis intră ionii metalici și combinații ca BF_3, $AlCl_3$, SO_3 etc., care pot accepta electroni (au orbitali liberi).

Bazele Lewis, donorii de electroni, sînt în general sisteme, ioni sau molecule neutre, care au cel puțin o pereche de electroni neparticipanți.

Perechea de electroni neparticipanți de la atomul de N din molecula de NH_3, poate să atragă anumiți ioni pozitivi, dînd naștere la o legătură care se

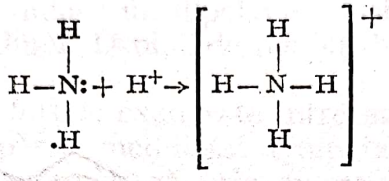
Scanned with OKEN Scanner



2.18. Formarea legăturilor covalent-coordinative în combinația complexă $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

deosebește de celelalte trei numai prin faptul că dubletul provine doar de la unul din atomi.

De exemplu, NH_3 în mediu acid reține protonul H^+ și formează ionul amoniu NH_4^+.



Sarcina pozitivă a protonului se repartizează asupra întregei grupări.

Legătura covalent-coordinativă explică formarea combinațiilor complexe. De exemplu, în clorura hexaminei de cobalt (III) cele șase molecule de NH_3 se leagă de Co^{3+} prin cele șase dublete electronice neparticipante ale atomilor de azot.

Atomul de cobalt și ionul Co^{3+} au configurația electronică periferică din figura 2.18.

În prezența amoniacului are loc o regrupare a electronilor pe orbitalii $3d$ cu eliberarea a doi orbitali d. Aceștia cu orbitalii $4s$ și $4p$ hibridizează, d^2sp^3, adică ionul Co^{3+} participă cu 6 orbitale hibride orientate către vîrfurile unui octaedru care se ocupă cu dubletele neparticipante ale atomilor de azot, din molecula de NH_3.

2.4. LEGĂTURA DE HIDROGEN

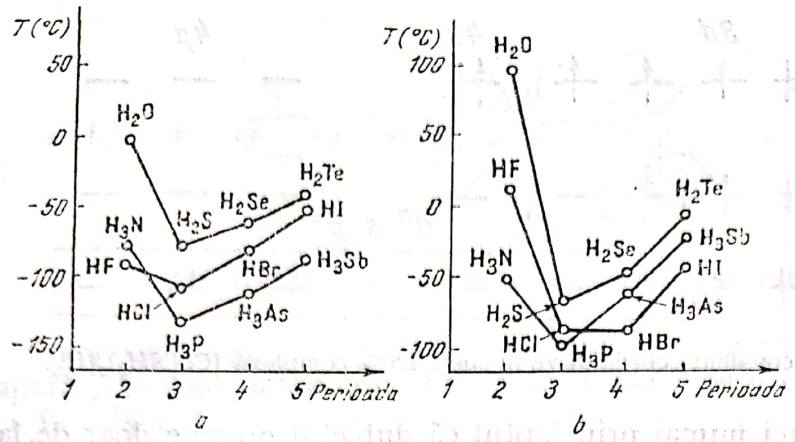
Legătura de hidrogen este un tip special de legătură pe care o stabilește hidrogenul cu atomii unor elemente puternic electronegative (F, O, N) cu condiția ca aceștia să aibă cel puțin un dublet electronic neparticipant.

S-a ajuns la descrierea acestui tip de legătură încercînd să se explice anomaliile constantelor fizice ale H_2O, HF, NH_3, în ceea ce privesc punctele de fierbere, de topire, masa moleculară.

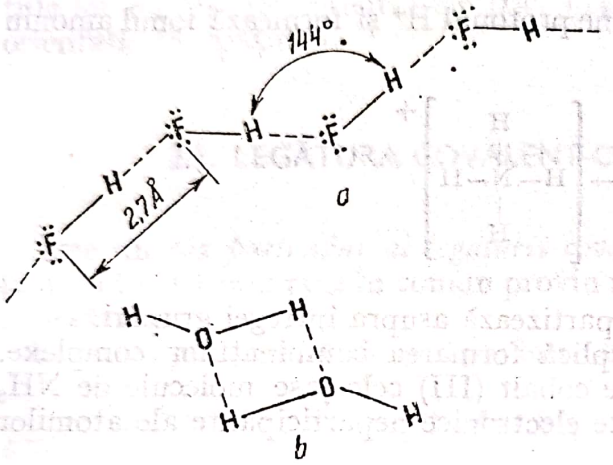
După cum se vede în figura 2.19 H_2O, HF, NH_3 prezintă puncte de fierbere și topire anormal de mari față de omologii superiori. Aceste anomalii s-au explicat prin asocierea moleculelor de H_2O sau HF, prin legături de hidrogen (fig. 2.20).

De exemplu, în HF dubletul electronic care realizează legătura este mai puternic atras de atomul de F, elementul mai electronegativ ($^{(-)}F—H^{(+)}$).

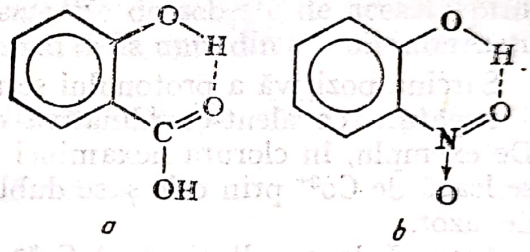
Scanned with OKEN Scanner



2.19. *a* — Temperaturile de topire și *b* — temperaturile de fierbere ale compușilor elementelor din grupele V—VIII cu hidrogenul.



2.20. Asocieri moleculare prin punți de hidrogen:
a — în acidul fluorhidric și *b* — în apă.



2.21. Legături de hidrogen intramoleculare:
a — în acidul salicilic și *b* — în nitrofenol.

În aceste condiții un dublet electronic neparticipant al atomului de fluor aparținînd altei molecule poate ocupa orbitalul liber al hidrogenului, ducînd la asociații moleculare.

Natura legăturii de hidrogen este deci probabil electrostatică. Energia legăturii de hidrogen este foarte slabă (8—16 kJ/mol) în timp ce energia legăturii covalente în HF este de 619,5 kJ/mol. Legătura de hidrogen se desface ușor prin creșterea temperaturii. Pentru apă la 40°C jumătate din punțile de hidrogen se desfac, la 100°C apar numai molecule simple.

Legătura de hidrogen poate fi *intermoleculară* (ca în cazul HF, H_2O) sau *intramoleculară*, cînd se realizează între atomii aceleiași molecule. Se mai numește și *legătură chelatică*. De exemplu, *orto*-nitrofenolul sau acidul salicilic. Atomul de hidrogen este atras de dubletul neparticipant al atomului de oxigen din gruparea nitro, sau carboxil formînd un pseudociclu (fig. 2.21). Legătura de hidrogen influențează puternic proprietățile substanțelor. Astfel, datorită asocierilor moleculare, punctele de topire și fierbere, viscozitatea, masele moleculare prezintă valori mai mari.

Prezența legăturii de hidrogen în polimeri (fibre poliesterice poliamidice) le conferă rezistențe mecanice deosebite, după cum în acidul boric proprietatea de a cliva.

Scanned with OKEN Scanner

2.5. LEGĂTURI PRIN FORȚE VAN DER WAALS (LEGĂTURI INTERMOLECULARE)

Atracțiile existente între molecule sînt cunoscute sub denumirea de *forțe van der Waals*. Aceste forțe explică trecerea de la starea gazoasă la stările condensate, explică coeziunea lichidelor și a solidelor cu rețea moleculară.

Forțele van der Waals sînt de trei tipuri:

— *forțe de orientare* (Keesom);
— *forțe de inducție* (Debye);
— *forțe de dispersie* (London).

Forțele de orientare se manifestă între molecule polare datorită acțiunii reciproce dintre dipolii permanenți (fig. 2.22). Polii de semn contrar se atrag, cei de același semn se resping. În consecință are loc o orientare a poziției reciproce a moleculelor polare, care se manifestă prin atracții dipol-dipol și asocierea moleculelor. Aceste forțe depind de temperatură.

Forțele de inducție sînt forțele manifestate între o moleculă polară și alta nepolară. Molecula polară induce un dipol moleculei nepolare, iar între cei doi dipoli apar atracții dipol-dipol. Depind de poralizabilitatea moleculei, α, și de momentul de dipol, μ.

Forțele de dispersie sînt forțele exercitate între molecule nepolare. Datorită vibrației nucleelor pot apărea modificări temporare ale orbitei electronice față de nucleu, care se concretizează prin apariția unui moment de dipol temporar. Acesta induce în moleculele vecine un dipol orientat contrar și în consecință apar atracții dipol-dipol. În fracțiunea de timp ce urmează, polaritatea se schimbă ceea ce determină modificarea interacției. Concordanța de schimbare a polarității temporare va determina stabilitatea agregatelor formate prin forțe de dispersie. Contribuția celor trei componente este simultană, dar variabilă ca proporție (tabelul 2.3).

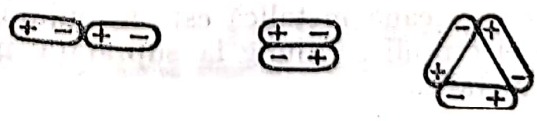
Tabelul 2.3

Contribuția celor trei componente ale forțelor van der Waals (%)

Substanța	*Forțe de*		
	inducție	*orientare*	*dispersie*
CO	0	0	100
H_2O	4,1	76,9	19,0
HCl	4,2	14,4	81,4
NH_3	5,4	44,6	50,0

2.6. ENERGIA DE LEGĂTURĂ

Prin energie de legătură, E, se înțelege cantitatea de energie intervenită la formarea unei substanțe direct din atomii liberi ai elementelor componente. Nu se poate măsura direct.



2.22. Asocierea moleculelor polare prin forțe de orientare.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru moleculele de tip A_2, energia de legătură este egală și de semn contrar cu energia de disociere, $D = -E$. Energia de disociere, D, este energia necesară pentru a desface substanța în componenții ei atomici. Energia de disociere se determină experimental din măsurători termochimice, spectroscopice.

Tabelul 2.4

Energiile de legătură (kJ/mol)

Tip de legătură	*Energia de legătură*
Legătură covalentă	418—837
Legătură ionică	42—418
Legătură de hidrogen	8,4—16,7
Forțe van der Waals	0,08—8,4

Pentru moleculele de tip MA_n energia de legătură E_{M-A}, este media căldurii de atomizare ΔHa.

$$-E_{M-A} = \frac{\Delta Ha}{n}$$

Prin căldură de atomizare se înțelege căldura necesară pentru a desface combinația respectivă în atomi liberi gazoși:

$$MA_n \xrightarrow{\Delta Ha} M(g) + nA(g)$$

Ordinul de mărime al energiei de legătură poate da o imagine asupra tăriei diferitelor tipuri de legături și în consecință informații asupra proprietăților fizico-mecanice ale substanțelor ce conțin legăturile respective (tabelul 2.4).

2.7. LEGĂTURA METALICĂ

Metalele se caracterizează prin următoarele proprietăți comune: conductibilitate calorică și electrică, luciu metalic, opacitate, rețele cristaline compacte, formare de aliaje, proprietăți mecanice deosebite (maleabilitate, ductibilitate, tenacitate, elasticitate).

Toate aceste proprietăți sînt manifestate numai în stare solidă unele chiar și în stare lichidă, însă dispar cînd metalul se găsește în stare gazoasă, vaporii metalelor sînt transparenți și nu conduc curentul electric.

Cauza acestor proprietăți caracteristice numai stării metalice trebuie căutată în structura lor intimă, în existența unui tip special de legătură chimică — *legătura metalică*.

Legătura metalică se realizează în cadrul rețelelor metalice la care în noduri se află resturile atomice (nucleu și electronii straturilor electronice inferioare), iar între acestea se află electronii de valență. În rețeaua metalică legătura între atomi se realizează prin toți electronii de valență (*s* și *p* pentru metalele din grupa *IA*—*IVA* și electronii *s* și *d* la metalele tranziționale), care sînt uniform distribuiți tuturor atomilor vecini din rețea.

Coeziunea rețelei metalice se asigură tocmai prin interacțiile între electronii de valență și resturile atomice. De exemplu, metalele tranziționale din grupa *VIB*, Cr., Mo, W, care au pe cei 5 orbitali *d* cîte un electron, realizează cel mai mare număr de legături. Ca urmare aceste metale vor prezenta densități mari, volume atomice mici, duritate mare și puncte de topire înalte.

Legătura metalică nu este saturată, nu este orientată rigid spațial, forțele de legătură metalică exercitîndu-se în toate direcțiile.

Deoarece rețeaua metalică este înconjurată de o barieră de potențial, care respinge electronii ce ajung la suprafața metalului, electronii nu părăsesc rețeaua metalică.

Scanned with OKEN Scanner

Toate proprietățile comune ale metalelor (luciu, opacitate, conductibilitate termică și electrică, emisia termoelectrică, efectul fotoelectric) sînt determinate de existența electronilor de valență din rețeaua metalică.

Proprietățile specifice care deosebesc metalele între ele (densitate, duritate, maleabilitate, tenacitate, reactivitate chimică) sînt determinate de prezența resturilor atomice din nodurile rețelei.

Teoria gazului electronic. S-a încercat să se explice cantitativ proprietățile metalelor. S-a plecat de la existența electronilor liberi în metale și s-a emis prima *teorie a stării metalice:* teoria gazului electronic *(teoria* Drude și Lorenz 1900). Această teorie admite că toți electronii sau cea mai mare parte din electroni se comportă în metale ca un gaz de electroni, care se mișcă liber prin rețeaua metalică.

Teoria explică conductibilitatea electrică a metalelor, *legea* Wiedeman Franz (la o temperatură dată, raportul conductibilității calorice și electrice este constant, deși valorile numerice ale celor două conductibilități variază la diferite metale în limite foarte largi).

Teoria nu explică însă modul de variație a conductibilității electrice. Conductibilitatea electrică a metalelor scade cînd temperatura crește, fapt imposibil de explicat dacă se consideră că norul electronic se comportă ca un gaz.

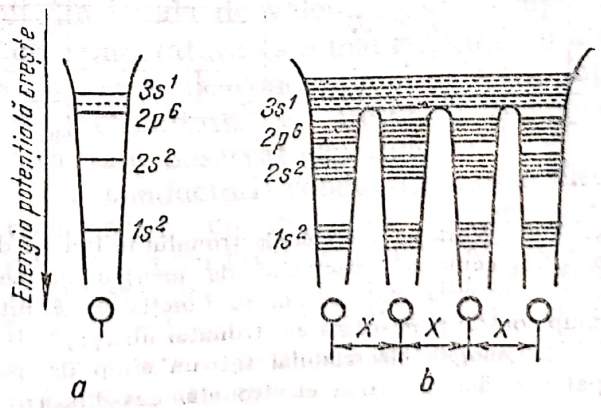
De asemenea, teoria nu explică *legea* Dulong-Petit după care căldura atomică a metalelor este aproximativ 6,4 și care ar trebui să fie mai mare dacă electronii liberi s-ar comporta ca un gaz, precum și faptul că unii solizi conduc curentul electric (conductori), în timp ce alții sînt izolatori sau semiconductori.

Mecanica cuantică aduce o îmbunătățire încercării de a explica starea metalică. Sommerfeld, Fermi, Bloch și Brillouin descriu teoria stării metalice pe baze noi.

Teoria benzilor de energie. Pornind de la *statistica* Fermi adică de la un nou principiu de repartiție a energiei între atomii metalului, s-a emis o nouă teorie a stării metalice.

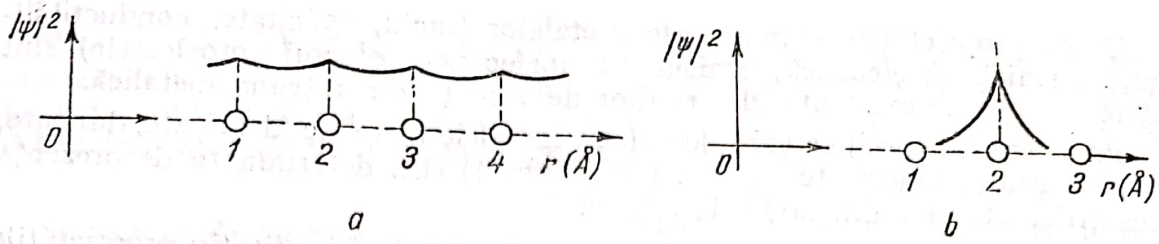
Noua teorie prevede că într-o bucată compactă cristalizată de metal, numai *electronii interiori sînt distribuiți pe nivele energetice discrete; nivelele electronilor exteriori* (*s*, *p*, *d*) se contopesc în *zone largi energetice (benzi de energie) separate de zone interzise.* Teoria zonelor descrie legătura metalică ca fiind determinată de electronii de valență comuni (aparținînd întregului cristal) distribuiți în benzile de energie ale metalului, electroni care se mișcă însă cvasiliber sub influența cîmpului de potențial periodic, propagîndu-se sub formă de unde prin rețeaua metalică.

Prin cîmp de potențial periodic se înțelege totalitatea forțelor existente în cristal care acționează asupra electronilor. Pentru a descrie starea electronului cvasiliber se folosesc *funcții de tip* Bloch, funcții care arată o densitate electronică maximă în dreptul nucleelor și care nu se anulează în restul cristalului. *Funcția de tip* Bloch se deosebește astfel de funcția de



2.23. Nivele de energie.
a — într-un atom izolat de sediu; *b* — în sodiul metalic.

Scanned with OKEN Scanner



2.24. Funcție de undă:
a — de tip Bloch; *b* — de tip hidrogenoid.

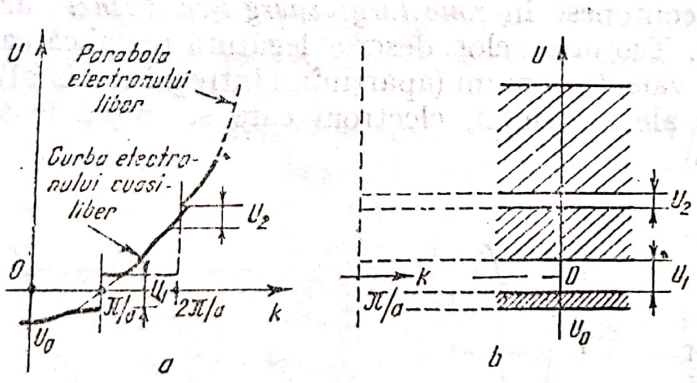
tip hidrogenoid, care arată o densitate electronică maximă numai în dreptul nucleelor și care se anulează repede în restul atomului (fig. 2.24). Funcțiile de tip hidrogenoid descriu starea electronului în atomul liber.

Reprezentînd energia electronului cvasiliber supus acțiunii cîmpului de potențial periodic în funcție de numărul de undă k se obține o curbă cu discontinuități (fig. 2.25).

Curba energiei se observă că, prezintă discontinuități pentru $K = \pm \frac{m\pi}{a}$. Apar *zone de energii interzise* și *zone permise*. Proiectînd zonele întrerupte se obține un spectru al energiei în care nivelele de energie sînt grupate în benzi permise (haşurate) separate prin benzi interzise. Fragmentarea spectrului de energie în benzi (consecință a discontinuității curbei energiei U) este o caracteristică a mișcării electronilor într-un cristal. *Spre energiile înalte zonele interzise se îngustează în timp ce zonele permise se lărgesc.* De aici *analiza mișcării electronului prin funcții* Bloch este cunoscută sub numele de *teoria zonelor.*

O bandă permisă este analoagă unui nivel discret din atomul izolat. Benzile inferioare corespunzătoare electronilor de pe nivelele inferioare, fiind apropiate de nucleu sufăr mai puțin influența restului cristalului. Aceste nivele se modifică puțin cînd atomii se reunesc în cristal și-și păstrează caracterul de îngustime

În figura 2.26 se redă transformarea spectrului discret al unui electron făcînd parte dintr-un atom izolat în spectrul de benzi al aceluiași electron într-un cristal (bucată compactă de metal). La valori mari ale constantei rețelei x, spectrul este la început identic cu spectrul unui atom izolat (nivele discrete notate cu simbolurile spectroscopice). Pe măsura micșorării lui x, deci a reunirii atomilor într-un cristal, nivelele se lărgesc și se transformă în benzi. Toate nivelele 1*s* formează o bandă, nivelele 2*s*, banda 2*s* și așa mai departe. La valori foarte mici ale lui x, benzile se pot chiar suprapune. Fiecare bandă de energie este compusă dintr-o multiplicitate de nivele de energie. De exemplu, banda 4 s va cuprinde toate nivelele 4 *s* provenind de la atomii reuniți în rețea.



2.25. *a* — Variația energiei electronului în funcție de k; *b* — fragmentarea spectrului de energie în benzi; ---------- energia electronului în funcție de k într-un cîmp constant (mișcarea electronului liber); ——— energia electronului într-un cîmp de potențial periodic (mișcarea electronului cvasiliber); k — vector cuantic care caracterizează energia și direcția de propagare a electronului.

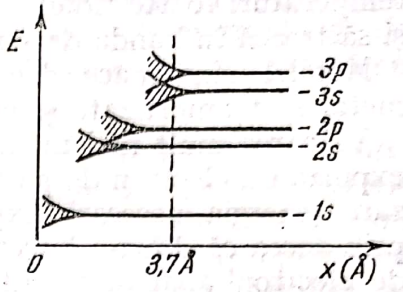
Conform *principiului lui* Pauli o bandă cu n nivele va conține $2n$ electroni cu spinul antiparalel.

Scanned with OKEN Scanner

Teoria zonelor oferă un criteriu de diferențiere a conductorilor de izolatori și semiconductori, precum și explicarea celorlalte proprietăți ale metalelor.

În teoria clasică (aproximația electronilor liberi) nu se explica de ce electronii circulau liber în conductori, în timp ce mișcarea lor este stingherită în dielectrici.

Teoria zonelor arată că nu există electroni liberi în conductori, și electroni mai puțin liberi în dielectrici. Dimpotrivă libertatea de mișcare există pentru oricare electron reprezentat printr-o *funcție de tip* Bloch, deoarece aceasta este diferită de zero, pe tot cuprinsul cristalului.

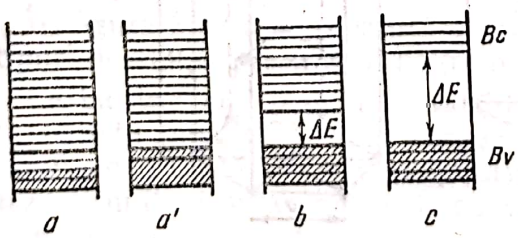


2.26. Formarea benzilor de energie prin reducerea distanței interatomice x în cazul sodiului.

Teoria zonelor admite că orice electron contribuie la curentul electric, însă se pleacă de la observația că pentru fiecare electron care se mișcă într-o direcție, există un altul care se mișcă în sens contrar, și aduce o contribuție de semn schimbat la curent. Deci, mișcarea întregului edificiu de electroni dă naștere unui ansamblu de curenți care se compensează doi cîte doi și a căror rezultantă este nulă. Din acest punct de vedere, mișcarea naturală a electronilor (în absența unui cîmp electric exterior) nu se deosebește la conductori și izolatori. Însă sub influența cîmpului electric exterior, diferențierea conductorilor și izolatorilor depinde de modul de ocupare cu electroni a benzilor de energie. Un cîmp exterior dă naștere la un curent numai dacă benzile de energie nu sînt complet ocupate. Benzile de energie se ocupă de la prima la ultima, banda de valență poate fi parțial sau total ocupată. După această bandă, urmează banda de conducție. Se numește *conductor* solidul care are banda de valență liberă sau parțial ocupată și *izolator*, solidul cu banda de valență integral ocupată.

Pentru conductori, banda de valență este parțial ocupată cu electroni, ca la metalele alcaline sau cele din grupa I*B*. Electronii din această bandă sub o excitație extrem de slabă se pot deplasa în interiorul aceleiași benzi, explicînd astfel conductibilitatea acestora (fig. 2.27, *a*). Și metalele din grupa II*A*, sînt conductoare, deși banda de valență este total ocupată (fig. 2.27, *a'*), deoarece banda următoare acoperă în parte banda de valență, creînd astfel un număr mare de nivele neocupate în care electronii se pot deplasa.

La semiconductori, banda de valență este complet ocupată, dar groapa de potențial este mică (fig. 2.27, *b*). Prin aplicarea unei diferențe de potențial sau prin ridicarea temperaturii, electronii din banda de valență, prin decuplare, pot trece în banda de conducție. Cu cît temperatura este mai ridicată, cu atît crește numărul electronilor care trec în banda de conducție și în consecință conductibilitatea va crește cu temperatura, fapt observat experimental.



2.27:
a, *a'*—Banda de valență și de conducție în metal; *b* — în semiconductor; *c* — în izolator.

La conductori conductibilitatea electrică scade cu creșterea temperaturii, deoarece, prin creșterea temperaturii, resturile atomice, ce ocupă nodurile rețelei încep să vibreze cu amplitudini din ce în ce mai mari împiedicînd astfel propagarea undelor electronice.

La izolatori trebuie să se aplice o diferență de potențial extrem de mare sau

Scanned with OKEN Scanner

temperaturi foarte ridicate ca electronul să poată învinge bariera de potențial și să treacă în banda de conducție (fig. 2.27, *c*).

Metalele sînt opace, deoarece undele luminoase lovind electronii mobili din metal sînt amortizate și nu transmise.

Valoarea mult mai mică a lucrului de extracție (energia necesară pentru a expulza un electron de pe suprafața unui metal) față de cea a energiei de ionizare (energia necesară expulzării electronului din atomul liber) se explică prin aceea că dintr-o bucată de metal, electronii se desprind din comunitatea de electroni aparținînd tuturor atomilor și nu din atomul singular, ceea ce necesită un consum de energie mai mic. De exemplu, la cuprul metalic, lucrul de extracție este 4,3 eV în timp ce energia de ionizare a cuprului atomic este 7,7 eV.

Structura cristalină a metalelor. Cu ajutorul spectrelor de raze *X* s-au determinat structurile cristaline ale metalelor și s-a dovedit că, în rețeaua metalică particulele componente au locuri fixe, așezarea lor făcîndu-se după principiul unei structuri cît mai compacte. Majoritatea metalelor cristalizează în structuri compacte, adoptînd una din următoarele tipuri de structuri:

— *cubică cu fețe centrate (cfc)* de exemplu: Cu, Ag, Au, Ni, α-Co, γ-Fe, Rh, Pt, Pd;

— *hexagonală compactă (hc):* metalele alcalino-pămîntoase, β-Co, Ru, Os, Re;

— *cubică centrat intern (cci):* metalele alcaline, α-Fe, β-Fe;

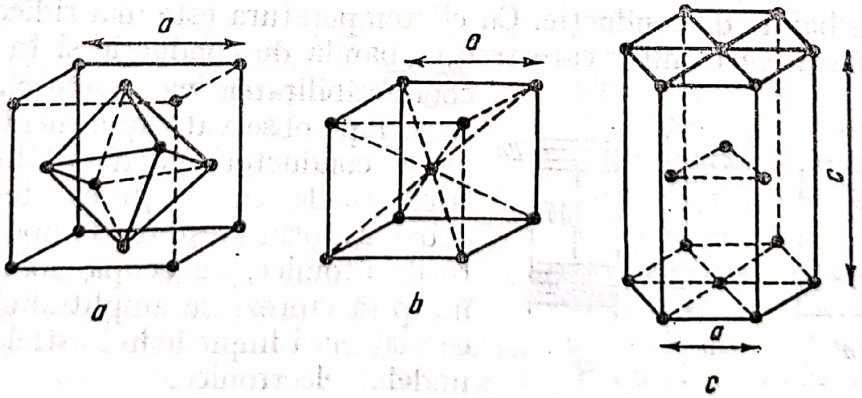
— *structuri speciale* (Mn, Al, Ga, In, Sn, Hg). Se crede că în rețelele acestor metale, atomii au diferete stări de oxidare sau sînt incomplet ionizate (de exemplu Al^{+}, In^{+} în loc de Al^{3+}, In^{3+}.

În figura 2.28 se reprezintă celula elementară pentru cele trei structuri compacte.

Celula elementară este cea mai mică porțiune din metal din a cărei repetare în spațiu, pe cele trei dimensiuni, se formează cristalul, care posedă toate proprietățile cristalului.

Unele proprietăți ale metalelor sînt determinate de structura cristalină adoptată. De exemplu, structura cubică compactă explică plasticitatea mai mare a rodiului, platinei și paladiului față de cea a cobaltului, ruteniului și osmiului, care sînt sfărîmicioase. La structura cubică există mai multe planuri paralele de atomi decît la cea hexagonală, care pot fi deplasate sub acțiunea unor forțe externe. De asemenea, densitatea mai mică a metalelor alcaline este legată de structura mai afînată a cristalului cub centrat intern.

Unele metale prezintă polimorfism, adică proprietatea de a cristaliza în două sau mai multe rețele cristaline. Polimorfismul metalelor este reversibil



2.28. *a* — Rețea cubică cu fețe centrate; *b* — rețea cubică centrată intern; *c* — rețea hexagonală compactă.

Scanned with OKEN Scanner

(enatiotropie), transformarea avînd loc la temperaturi fixe. De exemplu, fierul cristalizează în modificațiile $\alpha(cci)$, $\gamma(cfc)$ și $\delta(cci)$. Se vorbește și de forma β care reprezintă fierul cuprins între 769 și 906°C cu aceeași structură cu forma α, dar care este paramagnetică ca și formele γ și δ.

Proprietăți mecanice. Metalele se caracterizează și prin proprietăți de *plasticitate* (proprietatea metalelor de a se deforma sub acțiunea unei forțe exterioare) *maleabilitate* (capacitatea unui metal de a fi tras în foi prin comprimare la o temperatură inferioară punctului de topire) *ductibilitate* (proprietatea metalului de a fi tras în fire). Aceste proprietăți indică, că rețeaua metalică nu este rigidă, planurile rețelei alunecînd unele peste altele.

Paramagnetismul metalelor este produs de electronii din benzile de conducție, care prezintă momente magnetice elementare permanente. Sub acțiunea unui cîmp magnetic, momentele magnetice elementare tind să se orienteze paralel cu și în sensul cîmpului. Agitația termică distruge orientarea momentelor elementare, de unde susceptibilitatea paramagnetică variază invers proporțional cu temperatura *(legea lui* C u r i e).

Paramagnetismul metalelor tranziționale este mai puternic decît al metalelor din grupele *A* deoarece prezintă un număr mai mare de electroni cu spinul nepereche.

Aliaje. Formarea de *aliaje* este o proprietate caracteristică metalelor. Aliajele sînt *amestecuri solide omogene sau heterogene* rezultate prin solidificarea topiturii a două sau mai multe metale. Se obțin prin topirea metalelor și răcirea topiturii sau în unele procese tehnologice, ca de exemplu la decarbonarea fontei, sau prin adăugarea unor cantități anumite de metale pentru obținerea oțelurilor speciale.

În topitură, majoritatea metalelor formează amestecuri omogene. Se cunosc doar cîteva exemple de metale care în starea topită nu se dizolvă unele în altele. De exemplu sistemul Al-Sb; Al-Pb; Ag-Fe.

Prin solidificarea topiturilor omogene se poate întîmpla ca faza solidă să rămînă tot omogenă sau să se separe în două sau mai multe faze. În primul caz solidificarea poate să ducă la formarea de *soluții solide* sau la formarea de *combinații intermetalice (Daltonide)*. În cazul al doilea, prin solidificare, se pot separa fie aliaje cu eutectic fie fazele intermediare *(Bertholide)*.

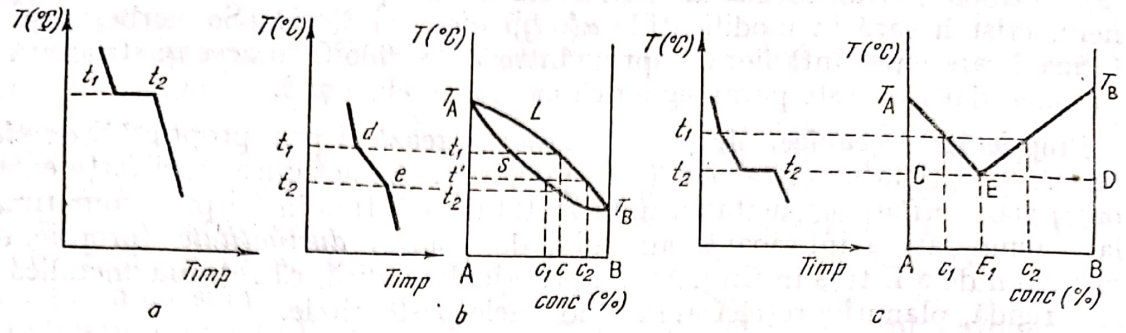
Metalurgia fizică se ocupă cu studiul aliajelor, studiu care se poate face metalografic sau prin analiză termică cu ajutorul diagramelor de solidificare. Analiza termică arată transformările suferite de aliaj și variația compoziției aliajului în funcție de temperatură. Diagramele de solidificare se construiesc pe baza curbelor de răcire, curbe care redau răcirea în timp. Se realizează aliaje în diferite proporții și se înregistrează variația temperaturii la răcire, transpunîndu-se apoi valorile astfel obținute în coordonate temperatură-compoziție (diagrama de solidificare).

În figura 2.29 se reprezintă curbele de răcire pentru metal pur și diferitele tipuri de aliaje, precum și diagramele de solidificare corespunzătoare.

Curba de răcire pentru un metal pur (fig. 2.29, *a*) prezintă palier. Topitura se răcește pînă în t_1 cînd începe solidificarea. La solidificare, temperatura rămîne constantă, datorită degajării căldurii de cristalizare. Cînd nu mai există fază lichidă răcirea continuă, cu viteze normale.

Pentru două metale care formează soluții solide (fig. 2.29, *b*), curba de răcire schimbă înclinația în do uă puncte: t_1 = temperatura la care începe separarea soluției solide (punctele t_1 unite formează curba lichidus) și t_2 = temperatura

Scanned with OKEN Scanner



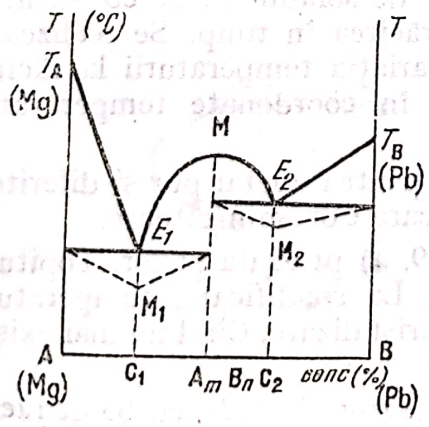
2.29. Curbe de răcire și diagrame de solidificare:
a — metal pur; *b* — serii continue de soluții solide; *c* — aliaje cu eutectic.

la care aliajul s-a solidificat (punctele t_2 unite formează curba solidus din diagrama de solidificare).

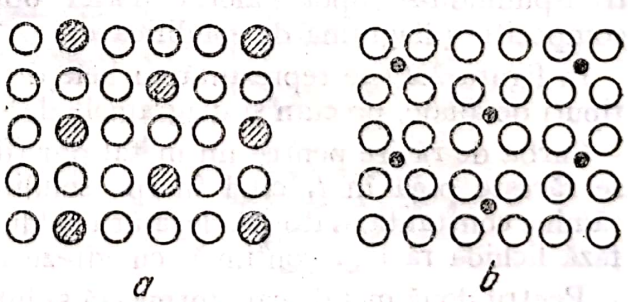
Curba de răcire pentru un sistem cu eutectic (fig. 2.29, *c*) indică o schimbare de înclinație în t_1 cînd din topitură încep să apară primele cristale ale componentului preponderent. În t_2 întregul sistem se prinde într-o masă compactă numită eutectic. În tot timpul formării eutecticului temperatura se menține constantă, ca la metalele pure. Solidul cu această compoziție, care cristalizează la punctul eutectic, este un amestec mecanic al celor două metale numit *amestec eutectic*. Punct eutectic, E, este cea mai joasă temperatură la care mai poate exista vreun amestec lichid al celor două metale.

Combinațiile intermetalice și fazele intermediare prezintă diagrame de solidificare cu maxime și minime (fig. 2.30). Numărul maximelor dă numărul compușilor intermetalici, în timp ce numărul minimelor indică eutecticile formate. De exemplu, sistemul Mg-Pb prezintă o diagramă cu un maxim corespunzător formării combinației intermetalice Mg_2Pb și două minime reprezentînd eutectice între cristalele de Mg și Mg_2Pb și între cristale de Mg_2Pb și Pb.

Formează soluții solide de substituție metalele cu electronegativitate asemănătoare, raze apropiate (diferența de raze să nu fie mai mare de 15%; de exemplu, se formează soluții solide K-Rb și nu K-Na) și izomorfe, sau cu rețele cristaline foarte asemănătoare. Atomii unuia dintre metale substituie în orice proporție pe ai celuilalt în rețea, care rămîne de același tip cu a metalului pur. Soluțiile solide interstițiale constau în încorporarea atomilor unui



2.30. Diagrame de solidificare pentru combinații intermetalice și faze intermediare.



2.31. Tipuri de soluții solide:
a — de substituție; *b* — interstițiale.

element între atomii constituenți ai rețelei. Rețeaua metalică rămîne neschimbată. Acest tip de soluții solide se formează cînd atomii diferă mult în mărimi efective (diferența de rază).

Dacă diferența de electronegativitate între cele două metale este foarte marcantă (unul din metale are caracter semimetalic) la aliere rezultă o combinație intermetalică *(Daltonide)* cu formule corespunzătoare valențelor elementelor componente. Exemplu, Mg_2Pb, Mg_2Ge, Mg_3As_2. În cazul în care această diferență este puțin pronunțată, rezultă faze intermediare.

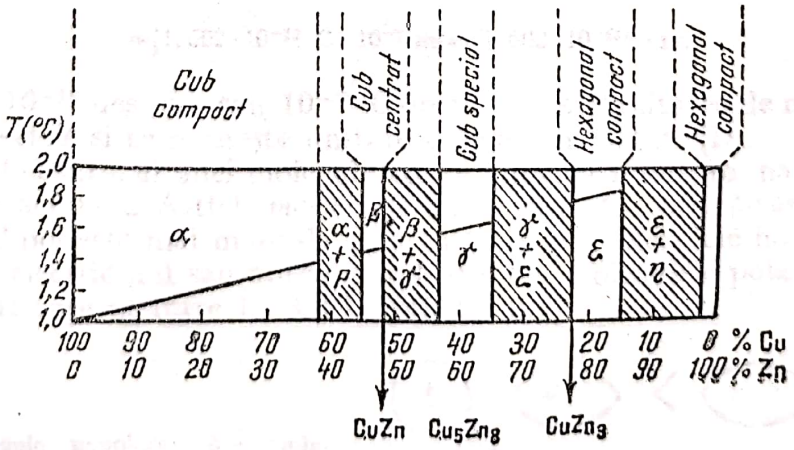
După proporția celor două metale conținute în aliaj, se pot realiza mai multe tipuri de rețele caracteristice notate β, γ, ε, ce apar ca faze intermediare. Succesiunea fazelor este totdeauna aceeași.

Fazele intermediare se scriu prin formule care nu respectă raporturile de valență ale metalelor, deoarece ele reprezintă un domeniu de solubilitate reciprocă limitată între două metale. Formulele fazelor arată însă o regularitate remarcabilă exprimată de *regula* H u m e - R o t h r e y anume raportul între suma electronilor de valență și suma atomilor are valori determinate pentru cele trei faze:

$$\frac{\Sigma e}{\Sigma a} = \frac{21}{14} \text{ pentru faza } \beta, \frac{21}{13} \text{ și } \frac{21}{12} \text{ pentru faza } \gamma, \text{ respectiv } \varepsilon.$$

De exemplu, adăugînd zinc, treptat, la o topitură de cupru (fig. 2.32) se constată: pînă la un anumit procent de zinc, se substituie atomii de cupru, menținîndu-se rețeaua cub cu fețe centrate a acestuia (se formează soluție solidă Cu, Zn). Cînd se depășește 15% se formează un amestec de fază α și β ca apoi la 46% Zn să apară faza β (cub centrat) căreia îi corespunde compoziția CuZn. Mai departe apare un amestec de fază β și γ urmată de faza γ (între 59—67%) cu structura cubică cu 52 atomi în celula elementară) de compoziție Cu_5Zn_8. Între 78—86% Zn este stabilă faza (hexagonal compact) de compoziție $CuZn_3$. După cum se vede raportul $\frac{\Sigma e}{\Sigma a}$ este pentru faza $\beta\,(CuZn) = \frac{3}{2}$, adică $\frac{21}{14}$ în timp ce pentru faza $\gamma\ (Cu_5Z_{n8}) = \frac{21}{13}$, iar pentru faza $\varepsilon(CuZn_3) = \frac{7}{4}$, adică $\frac{21}{12}$.

Proprietăți chimice. *Valența unui element* exprimă capacitatea acestuia de a se combina cu alte elemente. Pentru metalele din grupele reprezentative sau



2.32. Faze intermediare în sistemul Cu-Zn.

Scanned with OKEN Scanner

de tip *s* și *sp*, valența este dată de numărul grupei din care metalul face parte și cu puține excepții, aceasta reprezintă unica valență a metalului. Metalele tranziționale *d* și *f* prezintă o multiplicitate de stări de valență, ca o consecință a particularităților structurii electronice a acestora.

Caracterul electrochimic al metalelor este o măsură directă a tendinței acestora de a forma ioni în soluție:

$$M + aq \rightarrow M^{n+} + ne^-$$

Numeric, această tendință, este apreciată prin valoarea potențialelor normale de electrod. Se numește *potențial de electrod*, diferența de potențial ce apare la suprafața de separație metal-soluție prin introducerea unei lame metalice în soluția ionilor săi. *Potențialul normal de electrod*, e°, este potențialul de electod al unui metal în cazul în care concentrația ionilor săi în soluție este de un echivalent-gram la litru. Potențialul normal de electrod este o caracteristică a metalului și definește activitatea acestuia în seria Bechetov-Volta (vezi electrochimie).

Potențialul care corespunde reacției de formare a unui ion dat, de exemplu:

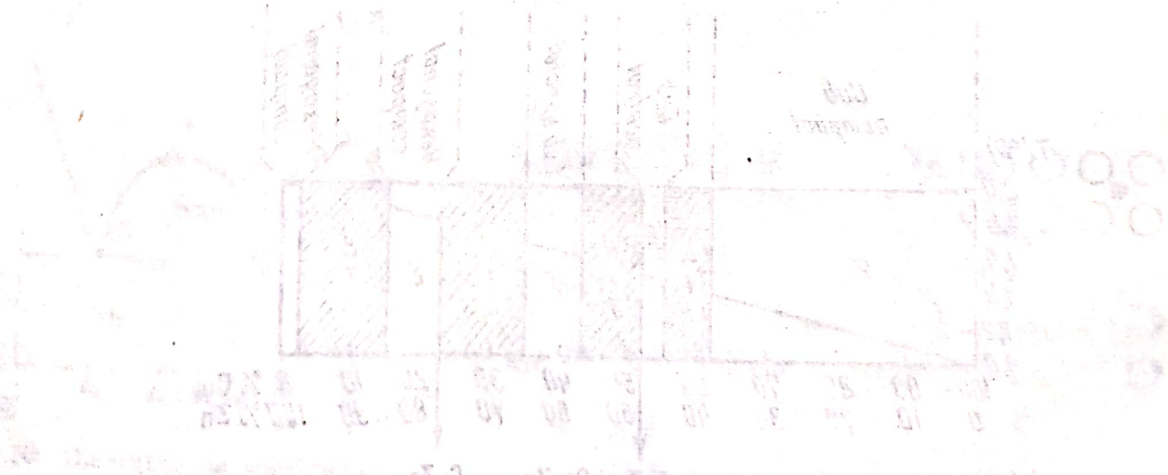
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e} \qquad e^0 = +0{,}76\ V$$

se numește *potențial de oxidare*, deoarece corespunde reacției de oxidare a sistemului.

Potențialul de electrod corespunde reacției de reducere $Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn$, $e^\circ = -0{,}76$ V, fiind egal și de semn contrar cu potențialul de oxidare.

Prin convenție s-a luat ca semn al potențialului de electrod, semnul sarcinii electrodului respectiv, în raport cu electrodul normal de hidrogen. Electrozii care în raport cu electrodul normal de hidrogen se încarcă negativ (metalul se oxidează) au potențial normal de electrod negativ, iar electrozii care se încarcă pozitiv (adică ionii metalului trec din soluție pe electrod) au potențial normal de electrod pozitiv.

Metalele cu potențial de electrod mare negativ sînt active, se oxidează ușor și apar numai sub formă de combinații. *Metalele cu potențial de electrod pozitiv sînt puțin active*, pot apărea și liber în natură sau sub formă de combinații ușor reductibile.



3.

PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR

3.1. PROPRIETĂȚI ELECTRICE

Din punct de vedere *electric*, o moleculă poate fi considerată ca o aglomerare de sarcini electrice negative localizate pe electroni, și de sarcini pozitive, localizate pe nucleii atomici.

Dacă am considera că toate sarcinile electrice pozitive sînt concentrate într-un singur punct, centrul efectiv al sarcinilor electrice pozitive, iar cele negative într-un centru efectiv al sarcinilor electrice negative ar exista două posibilități: de coincidență a acestor centre efective, ceea ce ar conduce la *molecule nepolare* sau de necoincidență cînd *molecula este polară* (fig. 3.1, *a*, *b*).

Cu cît distanța dintre cele două centre este mai mare, cu atît polaritatea moleculei este mai mare. Moleculele polare se numesc și *dipoli* (dipolul fiind un sistem de sarcini electrice egale și de semn contrar separate de o distanță *d*). Un dipol se caracterizează prin *momentul de dipol*.

$$\mu = ed,$$

unde: *e* este sarcina și *d* — distanța.

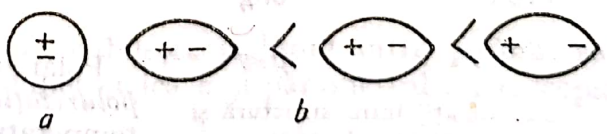
Momentul de dipol sau momentul electric este un vector, sensul său fiind ales convențional către centrul efectiv al sarcinii electrice pozitive. Știind valoarea sarcinii electrice elementare și apreciind distanța *d*, care separă cele două centre ca fiind de ordinul de mărime al diametrului unei molecule, se poate calcula ușor ordinul de mărime al momentului de dipol:

$$\mu = ed = 4{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-8} = 4{,}8 \cdot 10^{-18} \text{ ues.cm} =$$

$$= [1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 10^{-10} \text{m}] = 1{,}602 \cdot 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}.$$

Mărimea 10^{-18} ues. cm sau 10^{-29} C·m în *SI* este unitatea de măsură a momentului electric și se numește unitate debye sau Debye (D).

Momentul electric al unei molecule aduce informații despre natura legăturii și structurii acesteia. Astfel, *moleculele ionice* sînt *puternic polare*, momentul electric de dipol este mai mare de 5 D, în timp ce moleculele homeopolare au un moment electric nul sau aproape nul (0,1 D). Moleculele polare au un moment electric cuprins între 1—3,5 D (tabelul 3.1).



3.1. *a* — Molecule nepolare; *b* — molecule polare.

Din valoarea momentului electric putem să prevedem structura moleculei. Moleculele de tip A_2 sînt totdeauna nepolare, în timp ce moleculele AB sînt coliniare și polare. Momentul de dipol este cu atît mai mare cu cît electronegativitățile celor doi atomi sînt mai diferite.

Tabelul 3.1

Valoarea momentului electric pentru cîteva elemente simple

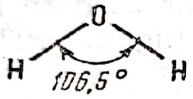
Molecula	$\mu \cdot 10^{18}$(D)	*Molecula*	$\mu \cdot 10^{18}$(D)
H_2	0	CO_2	0
N_2	0	CS_2	0
HCl	1,08	H_2O	1,85
HBr	0,79	H_2S	1,1
HI	0,38	SO_2	1,6
CO	0,12	HCN	2,11
		NH_2	1,46

Moleculele de tip AB_2 pot fi nepolare, cînd cei trei atomi sînt coliniari sau polare cînd cei trei atomi formează un unghi (fig. 3.2); moleculele CO_2, CS_2 O = C = O; S = C = S sînt nepolare, dar H_2O și H_2S sînt polare.

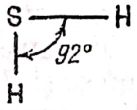
Moleculele ABC sînt de obicei polare.

Din valoarea momentului electric se poate atribui moleculelor de tip AB_3 o structură plană (SO_3) sau spațială (NH_3).

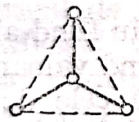
Moleculele de tip AB_4 sînt nepolare și pot adopta două structuri: plan-pătratică și tetraedrică (fig. 3.2).



$\mu = 1,85$



$\mu = 1,1$

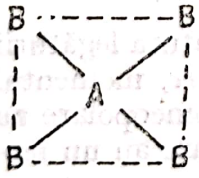


SO_3

$\mu = 0$

NH_3

$\mu = 1,46$



$PtCl_4^{2-}$

$\mu = 0$

CH_4

$\mu = 0$

3.2. Relații între structură și momente electrice.

3.1.1. POLARIZAREA MOLECULELOR

Sub acțiunea unui cîmp electric, moleculele prezintă o serie de modificări cunoscute sub numele de *polarizare*.

Dacă sub acțiunea cîmpului electric se produce o deplasare a electronilor în raport cu nucleul, se produce o *polarizație electronică*, *Pe;* are loc în orice moleculă, atom sau ion.

Deplasarea relativă a atomilor ce alcătuiesc molecula constituie *polarizația atomică*, *Pa*.

Moleculele polare se orientează față de direcția cîmpului; are loc *polarizația de orientare*, *Po*. Polarizația de orientare este dependentă de temperatură și este caracteristică moleculelor polare.

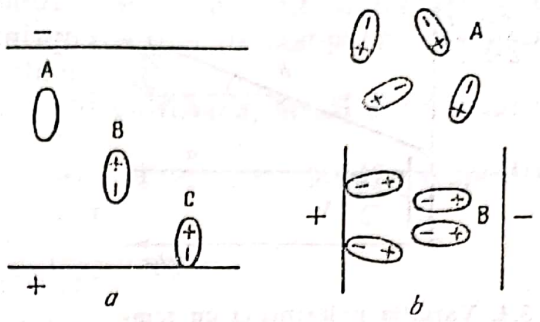
Polarizația totală a moleculei apare ca suma celor trei tipuri de polarizație:

$$Pe + Pa + Po = P.$$

Polarizația electronică și atomică formează *polarizație de deformare*, independentă de temperatură, dar dependentă de *polarizabilitate*

(deformabilitate), α, adică mărimea care caracterizează *capacitatea de deformare a moleculelor, atomilor sau ionilor.*

Să considerăm cazul unei molecule nepolare introduse între plăcile unui condensator. Sub acțiunea cîmpului electric centrele de greutate ale sarcinilor electrice pozitive și negative se vor deplasa unele față de altele, deoarece la apropierea de placă, sarcinile de semn contrar sînt atrase, iar cele de același semn vor fi respinse (fig. 3.3, *a*).



3.3. Polarizarea moleculelor:
a — nepolare; *b* — polare în cîmp electric.

Molecula devine un dipol indus temporar care se va menține atît timp cît molecula este supusă acțiunii cîmpului. Valoarea acestui dipol μ_i, depinde de intensitatea cîmpului, I, structura moleculei (capacitatea ei de a se deforma, α) și este independentă de temperatură:

$$\mu_i = I \times \alpha.$$

Moleculele polare, care au un dipol permanent, în cîmp electric, se orientează cu polii lor în direcția plăcilor de semn contrar ale condensatorului. Simultan se produce o deformare mai mare sau mai mică a moleculelor și dipolii lor cresc. Polarizația moleculei polare este deci rezultatul a două efecte: orientarea moleculei și deformarea ei. Efectul de orientare este dependent de temperatură.

Polarizația pe care o suferă un mol de substanță se numește *polarizație moleculară (de deformare)* și este dată de *relația* Clausius *și* Mosotti:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha,$$

unde: ε este constanta dielectrică a substanței; M — masa moleculară; d — densitatea substanței; N — *numărul lui* Avogadro = $= 6{,}02252 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}; α — polarizabilitatea.

În electrostatică se demonstrează că pentru o sferă metalică de rază r, polarizabilitatea, α, este egală cu cubul razei; $\alpha = r^3$

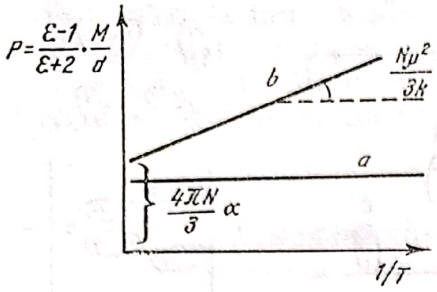
$$\alpha = (10^{-10})^3 = 10^{-30}\text{m}.$$

Deci:
$$Pd = \frac{4\pi r^3}{3} N,$$

adică *polarizația de deformare* măsoară volumul propriu al moleculelor dintr-un mol, în timp ce volumul molar V indică atît volumul total ocupat de molecule, cît și spațiile intermoleculare.

Relația Clausius și Mosotti stabilește legătura între parametrul macroscopic al dielectricului, constanta dielectrică, ε, și parametrul microscopic molecular, α, al acestuia.

Scanned with OKEN Scanner



3.4. Variația polarizației cu temperatura:

a — pentru moleculele polare; *b* — pentru molecule nepolare.

Relația a fost înlocuită printr-o ecuație mai cuprinzătoare (D e b y e) care introduce și momentul electric permanent, μ, al moleculei și implicit factorul temperatură T (K):

$$P = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right),$$

$k = \frac{R}{N}$ = *constanta lui* B o l z m a n = $=1{,}38\cdot10^{-23}$ J K^{-1}.

Primul termen reprezintă polarizația moleculară indusă de deformare, *Pd*, iar cel de al doilea polarizația de orientare, *Po*.

Relația lui D e b y e s-a verificat experimental, reprezentîndu-se grafic polarizația molară (calculată prin determinarea constantei dielectrice ε și a densității substanței) funcție de $1/T$ (inversul temperaturii în scala absolută).

Pentru moleculele nepolare se obțin drepte paralele cu axa absciselor, (fig. 3.4), iar pentru moleculele polare drepte cu pantă pozitivă.

Din valoarea ordonatei la origine se poate calcula polarizabilitatea, α, iar din panta dreptei se poate calcula momentul de dipol permanent, μ.

3.1.2. POLARIZAREA RECIPROCĂ A IONILOR

În substanțele ionice, *ionii se polarizează reciproc.* Fiecare ion este el însuși o sursă de cîmp electric și are o acțiune polarizantă asupra ionilor vecini.

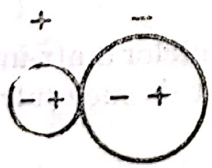
Astfel, cationul (ionul pozitiv) are acțiune polarizantă adică deformează învelișurile electronice exterioare ale anionului. La rîndul său anionul creează un cîmp electric care acționează polarizant asupra cationului deformîndu-i învelișurile electronice exterioare (fig. 3.5).

Deoarece acțiunea polarizantă a cationului este foarte mare față de cea a anionului, în timp ce deformabilitatea anionului este mai mare decît cea a cationului, se consideră în general *acțiunea polarizantă a cationului* și *deformabilitatea anionului.*

Acțiunea polarizantă a cationului depinde de următorii factori: *structura învelișului electronic exterior, sarcina și raza lui.* Structura învelișului electronic exterior poate fi de gaz inert (2 sau 8 electroni), înveliș incomplet și de 18 electroni.

În condițiile aceleiași structuri electronice și a unei raze ionice apropiate, acțiunea polarizantă a cationului crește cînd sarcina crește. De exemplu, ionul Y^{3+} (0,97 Å; 8 $\bar{e}$) are acțiune polarizantă mai puternică decît ionul Ca^{2+} (0,99 Å, 8 $\bar{e}$).

În cazul unei structuri a învelișului electronic exterior asemănătoare și cu sarcini egale, acțiunea polarizantă a ionului crește repede pe măsură ce raza scade. Astfel, în grupa I *A* ionul Li^+ are acțiune polarizantă mai mare decît ionii celorlalte metale alcaline, ceea ce explică comportarea chimică diferită a litiului și a compușilor săi față de celelalte metale alcaline:



3.5. Schema deformării reciproce a ionilor.

Ioni	Li^+,	Na^+,	K^+
r, Å	0,60	0,95	1,33

Datorită acțiunii polarizante mari a Li^+ compușii lui sînt hidratați, mai greu solubili și cu o stabilitate termică inferioară față de compușii corespunzători ai celorlalte metale alcaline.

LiOH și Li_2CO_3, sînt greu solubili în timp ce hidroxizii, MOH și carbonații M_2CO_3, celorlalte metale alcaline sînt solubili.

LiOH și Li_2CO_3 se topesc cu descompunere. Hidroxizii, MOH, respectiv carbonații, M_2CO_3, se topesc fără descompunere:

$$LiOH \rightarrow Li_2O + H_2O$$

$$Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2$$

În condițiile aceleiași sarcini și a unei raze apropiate, acțiunea polarizantă a cationului crește, cînd se trece de la o structură de la 8 la cea de 18 electroni.

Comportarea chimică diferită a sodiului și a cuprului

Ionul	Na^+	Cu^+
Sarcina	+1	+1
Raza, Å	0,95	0,96
Structura electronică	8	18

se explică prin acțiunea polarizantă foarte mare a Cu (I) consecință a structurii învelișului electronic și manifestată în scăderea solubilității, a stabilității termice a compușilor de cupru, a tendinței de a forma combinații complexe.

Deformabilitatea ionilor depinde de aceeași factori.

În condițiile aceleiași sarcini și a unei raze apropiate ionii cu înveliș de 18 electroni și incomplet sînt mai deformabili decît ionii cu structura de 8 electroni.

Pentru o structură identică a învelișului electronic, deformabilitatea ionului scade repede pe măsură ce scade sarcina lui negativă și crește sarcina pozitivă.

$$O^{2-} > F^- > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$$

Deformabilitatea crește cu creșterea razei, în condițiile celorlalți doi factori identici.

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+$$

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

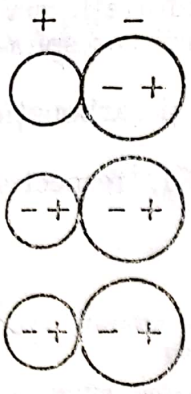
În concluzie *cel mai ușor deformabili* sînt anionii elementelor cu volum mare (I^-, Br^-, S^{2-}) și cationii cu sarcini mici și înveliș electronic de 18 electroni și incomplet (Ag^+, Hg^{2+}).

Sînt *greu deformabili* cationii mici cu structură de gaz inert (Al^{3+}).

Polarizația suplimentară apare în cazul în care cationul, care are o acțiune polarizantă puternică, este în același timp și ușor deformabil. Dipolul relativ mare indus de cation în anion (fig. 36, *a*) intensifică acțiunea polarizantă a anionului, care determină deformarea cationului (fig. 3.6, *b*). Dipolul care apare în cation accentuează acțiunea polarizantă a acestuia asupra anionului (fig. 3.6, *c*). Datorită polarizației suplimentare, polarizația totală a anionului este mai mare decît ar fi fost în cazul unei deformabilități mai mici a cationului.

Polarizarea reciprocă a ionilor explică caracterul chimic al compușilor oxihidrogenați, EOH, *stabilitatea lor termică, alegerea tipului de rețea cristalină*

Scanned with OKEN Scanner



3.6. Schema efectului de polarizare suplimentară.

pentru unii compuși, aparția de culoare la compușii provenind din ioni incolori etc.

Caracterul chimic al compușilor oxihidrogenați, EOH, depinde de acțiunea polarizantă a ionului E și implicit de cei trei factori care o determină. Intensificarea acțiunii polarizante a cationului E, determină slăbirea proprietăților bazice și accentuarea proprietăților acide.

Hidroxizii cationilor cu structura de 8 electroni sînt mai stabili decît hidroxizii ionilor cu structuri de 18 electroni (în condiții de raze și sarcini identice). Hidrozizii KOH, NaOH, se topesc fără descompunere, în timp ce AgOH se descompune spontan în Ag_2O și H_2O chiar în momentul formării.

Intensificarea polarizării reciproce a ionilor determină și scăderea temperaturilor de topire ale substanțelor. Relația între intensitatea de polarizare și temperatura de topire este bine ilustrată de temperaturile de topire ale NaCl (800°C) și AgCl (455°C). Cele două halogenuri cristalizează în același tip de rețea (NaCl), mai mult constantele lor de rețea, *d*, sînt aproape egale (2,81, respectiv 2,77 Å). Acțiunea polarizantă mai mare a Ag^+ față de a Na^+ face ca rețeaua AgCl să se distrugă mai ușor.

Apariția de culoare la compușii proveniți din ioni incolori poate fi explicată ca datorîndu-se fie acțiunii polarizante a cationului, fie deformabilității anionului. Cationii incolori cu sarcini mici și structuri de 8 electroni, deci cationii cu acțiune polarizantă slabă, rar dau compuși colorați. Culoarea apare odată cu creșterea acțiunii polarizante. De exemplu, apariția culorii la oxizii unor elemente este în legătură cu intensificarea acțiunii polarizante a elementului.

K_2O, CaO, Sc_2O_3, TiO_2, V_2O_5, CrO_3 Mn_2O_7

← Incolori → Portocaliu roșu-închis Negru-verzui

Cd^{2+}(0,97 Å; 18 electroni) și Pb^{2+} (1,32 Å, 18+2 electroni), deci cationi cu acțiune polarizantă mare dau oxizi, sulfuri și ioduri colorate.

Deformabilitatea anionului, de asemenea, favorizează apariția culorii. În seria AgCl, AgBr, AgI culoarea se schimbă de la alb, galben-pai, galben. Iodurile sînt mai intens colorate decît bromurile (fluorurile și clorurile practic nu sînt colorate) deoarece anionul iodură este mai deformabil.

3.2. PROPRIETĂȚI MAGNETICE

După comportarea substanțelor în cîmp magnetic, substanțele pot fi: diamagnetice, paramagnetice, feromagnetice.

Substanțele diamagnetice (fig. 3.7, *a*), într-un cîmp magnetic neomogen, se magnetizează în sens invers liniilor de forță ale cîmpului, adică substanțele sînt respinse spre regiunile densităților mici ale liniilor de forță.

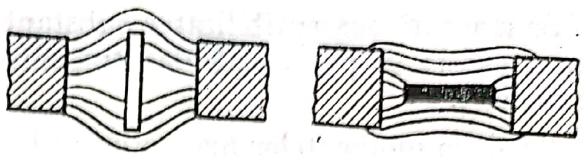
Substanțele paramagnetice (fig. 3.7, *b*) se magnetizează în același sens cu cîmpul, concentrînd în ele liniile de forță magnetică. Substanțele feromagnetice se comportă asemănător celor paramagnetice, dar cu o intensitate de 10^6 ori mai mare.

Susceptibilitatea magnetică, χ, adică momentul magnetic primit de 1 gram de substanță într-un cîmp magnetic de un gauss, este o mărime care caracte-

Scanned with OKEN Scanner

rizează proprietățile magnetice ale substanțelor. Susceptibilitatea magnetică apare ca raportul dintre intensitatea de magnetizare, I, și cîmp, H.

$$\chi = \frac{I}{H}.$$



a *b*

3.7. Schema comportării substanțelor în cîmp magnetic:
a — substanțe diamagnetice; *b* — substanțe paramagnetice;

Susceptibilitatea magnetică molară este susceptibilitatea unui mol de substanță și se obține din produsul susceptibilității magnetice cu masa moleculară.

$$\chi_{mol} = M \cdot \chi.$$

Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei fiind condiționat de cuplarea spinului electronic. Toate substanțele conțin o parte dacă nu toți electronii în nivele electronice interioare, ori în acestea momentele de spin și momentele orbitale ale electronilor individuali se compensează reciproc, astfel că nu există moment magnetic. Substanțele diamagnetice dobîndesc însă în cîmp magnetic, un moment magnetic indus, care dispare odată cu acțiunea cîmpului. Acest moment nu afectează spinul electronic care rămîne tot cuplat în perechea antiparalelă, dar modifică planele orbitelor ducînd la apariția unui moment orbital opus cîmpului aplicat. Din această cauză substanțele diamagnetice sînt respinse în cîmp.

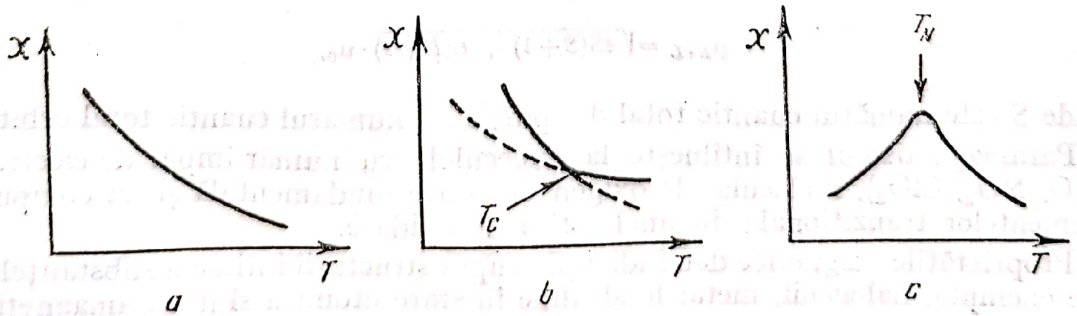
Paramagnetismul este în general cauzat de prezența în substanțe a electronilor cu spinul necuplat. Fiecare din aceștia au un moment magnetic definit care există și în absența cîmpului magnetic exterior.

Substanțele paramagnetice au un moment magnetic permanent caracteristic la o temperatură dată. Susceptibilitatea magnetică molară a acestora apare ca suma a doi termeni χ_{dia} și χ_{para}:

$$\chi_{mol} = \chi_{dia} + \chi_{para} = N\alpha + \frac{N\mu^2}{3kT},$$

unde: α este susceptibilitatea diamagnetică a unei molecule; N — *numărul lui* Avogadro; μ — moment magnetic permanent; k — *constanta lui* Boltzman; T — temperatura absolută, K.

Numai termenul al doilea depinde de temperatură: mai poate fi scris: $\frac{C}{T}$ unde C este *constanta lui* Curie (adică acea temperatură caracteristică fiecărei substanțe la care feromagnetismul dispare (v. fig. 3.8).



3.8. Dependența susceptibilității magnetice de temperatură:
a — substanțe paramagnetice; *b* — feromagnetice (T_C = *punctul* Curie); *c* — antiferomagnetice (T_N = *punctul* Néel),

Scanned with OKEN Scanner

Se măsoară susceptibilitatea substanței, din care se calculează χ_{mol}, cu ajutorul căreia se poate calcula momentul magnetic al ionului, atomului sau moleculei.

Originea momentelor magnetice. Electronii cu spinul nepereche determină proprietățile magnetice ale substanțelor prin contribuția mișcării de spin și contribuția mișcării orbitale. Un electron în mișcare poate fi asimilat cu un curent circular, care posedă un moment magnetic de spin, s, datorită rotației proprii și un moment magnetic orbital, l, datorită mișcării orbitale. Momentul magnetic rezultant apare ca însumarea celor două momente magnetice (tabelul 3.2). Momentul magnetic se măsoară în *magnetoni* Bohr-Procopiu.

$$\mu_0 = M_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9{,}27 \cdot 10^{-24},\ \text{Am}^2.$$

Tabelul 3.2

Momente magnetice (μ_0)

Nr. e impari	*Ion*	μ_S	μ_{S+L}	$\mu_{exp.}$
1	V^{4+}	1,73	3,00	1,7—1,8
	Cu^{2+}	1,73	3,00	1,7—2,2
2	Ni^{2+}	2,83	4,47	2,8—4 *
3	Cr^{3+}	3,87	5,20	3,83 *
	Co^{3+}	3,87	5,20	4,1—5,2

* Contribuția orbitală este opusă contribuției de spin și momentul observat este puțin mai mic decît cel calculat.

Momentul magnetic al atomului (ionului, moleculei) datorat contribuției de spin se poate calcula:

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_0,$$

unde n este numărul de electroni impari.

În general valoarea experimentală diferă de cea calculată numai considerînd mișcarea de spin, de obicei fiind mai mare și aceasta pentru că contribuie și mișcarea orbitală a electronilor.

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \cdot \mu_0,$$

unde S este numărul cuantic total de spin; L — numărul cuantic total orbital.

Paramagnetismul se întîlnește la moleculele cu număr impar de electroni (NO, NO_2, ClO_2), molecula de oxigen în stare fundamentală și la compușii elementelor tranziționale, în unele stări de oxidare.

Proprietățile magnetice dau indicații asupra structurii intime a substanțelor. De exemplu, halogenii, metalele alcaline în stare atomică sînt paramagnetici, în timp ce halogenii în stare moleculară și ionii metalelor alcaline sînt diamagnetici.

Scanned with OKEN Scanner

Feromagnetism. Unele substanțe posedă un moment magnetic permanent chiar în absența cîmpului magnetic, fiind atrase de polii unui magnet sau electromagnet.

Substanțele feromagnetice se magnetizează foarte puternic, chiar și în cîmpuri slabe. Magneții elementari se orientează paralel și orientarea se păstrează și la îndepărtarea cîmpului. Feromagnetismul este astfel un paramagnetism ce se păstrează și în absența cîmpului magnetic exterior. Sînt feromagnetice; Fe, Co, Ni, Gd, Tb, Dy, Er.

Feromagnetismul metalelor dispare brusc cînd acestea sînt încălzite peste o anumită temperatură *(temperatura* Curie). De exemplu, fierul este feromagnetic pînă la 769°C, cînd devine paramagnetic. La *punctul* Curie (769 K) datorită mișcării termice, electronii cu spinii orientați paralel revin la starea de orientare întîmplătoare, corpul devine paramagnetic.

Scanned with OKEN Scanner

4.

STĂRILE DE AGREGARE ALE MATERIEI. ECUAȚII DE STARE

4.1. CARACTERELE GENERALE ALE SUBSTANȚELOR ÎN DIFERITE STĂRI DE AGREGARE

Cele mai multe substanțe pot exista în *stările gazoasă, lichidă și solidă*, în funcție de condițiile externe: *temperatură și presiune*. În anumite condiții, o substanță poate exista simultan în două sau chiar trei stări. Astfel, la 0,010°C și la o presiune de 4,579 mm Hg. apa prezintă un echilibru stabil între cele trei stări: gheață, apă lichidă și apă vapori.

Pentru unele substanțe însă, nu sînt posibile toate cele trei stări de agregare. De exemplu, carbonatul de calciu nu poate exista practic în stare lichidă sau gazoasă (la presiune ordinară), deoarece prin încălzire se descompune în oxid de calciu și dioxid de carbon.

Un compus chimic sau element poate prezenta două sau mai multe forme (modificații) în stare solidă, fenomen numit *polimorfism*.

Gazele se caracterizează prin tendința lor de a ocupa, în mod uniform, tot spațiul care le stă la dispoziție. Forma și volumul unui gaz sînt hotărîte numai de forma și volumul vasului în care este închis. Deci, *gazele nu au formă și volum propriu*, aceasta datorîndu-se faptului că moleculele lor au o *energie cinetică mare*, ce depășește forțele de coeziune. *Volumul unui gaz variază mult cu presiunea*. Gazele nu formează suprafețe de separație față de alte gaze și se amestecă în orice proporție.

Lichidele nu prezintă o formă proprie și nu pot umple în întregime tot spațiul ce îl au la dispoziție. *Volumul propriu al lichidelor* nu *variază* decît *puțin cu presiunea;* ele sînt *puțin compresibile*. Lichidele au *proprietatea* caracteristică de *a forma suprafețe de separare între ele și vaporii lor*, sau *față de lichidele nemiscibile* sau *parțial miscibile*.

Lichidele încălzite trec la o anumită temperatură fixă (și o presiune dată), în stare de vapori. Această temperatură este *punctul de fierbere*. La aceeași temperatură (presiunea rămînînd neschimbată), vaporii răciți se transformă în lichid.

Solidele au formă proprie și volum constant (la temperatură constantă). Se disting două categorii de substanțe solide: *cristaline* și *amorfe*. Marea majoritate a substanțelor solide sînt cristaline, chiar atunci cînd forma cristalelor nu se poate vedea cu ochiul liber; un bloc de gheață, o bucată de oțel, sînt corpuri cristaline. *Forma cristalelor este caracteristică pentru fiecare substanță.*

Scanned with OKEN Scanner

Substanţele cristaline se transformă în lichide cînd sînt încălzite pînă la o anumită temperatură fixă, care este *punctul de topire*. Lichidul respectiv, răcit pînă la aceeaşi temperatură, se solidifică. *Punctul de topire nu variază decît puţin cu presiunea.*

Substanţele amorfe, cum sînt: răşina, smoala, sticla, au proprietăţi apropiate de ale lichidelor. Ele se comportă ca lichide cu o frecare internă (viscozitate) foarte mare, purtînd şi numele de *lichide subrăcite.*

La încălzire se înmoaie treptat pînă ce devin lichide, fără a prezenta un punct de topire fix.

4.2. STAREA GAZOASĂ

4.2.1. TEORIA CINETICĂ A GAZELOR

Această teorie propusă în secolul XVIII de *Bernoulli* şi dezvoltată în secolul XIX de Clausius, Maxwell şi Boltzmann, permite să se prevadă prin calcul, pornind de la premize pur mecanice, comportarea gazelor.

Energia cinetică a moleculelor reprezintă energia mişcărilor de agitaţie ale moleculelor unui corp. A mări temperatura unui corp înseamnă a mări energia de mişcare (energia cinetică) a moleculelor sale.

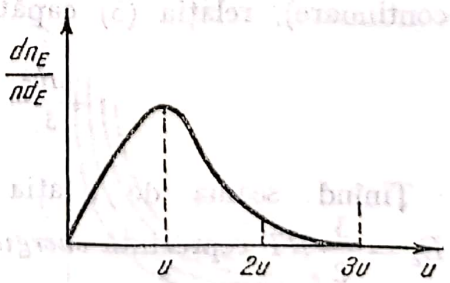
Mişcările rectilinii de translaţie şi mişcările de rotaţie ale moleculelor unui gaz sînt cu totul întîmplătoare. Moleculele se ciocnesc necontenit între ele şi de pereţii vasului, aflîndu-se într-o *dezordine ideală*. Moleculele unui gaz sînt animate de viteze de mişcare diferite, mai mari sau mai mici; în calcule, pentru simplificare, se consideră însă o medie u a acestor viteze. *Legea repartiţiei vitezelor a lui* Maxwell (fig. 4.1) arată că într-adevăr majoritatea moleculelor au viteze apropiate de această viteză medie u (pe abscisă sînt trecute vitezele moleculelor, iar pe ordonată fracţiunea din numărul de molecule a căror energie este cuprinsă între E şi $E+dE$ împărţită la valoarea intervalului dE şi la numărul de molecule).

Presiunea pe care un gaz o exercită pe peretele vasului în care este conţinut, se datoreşte ciocnirilor moleculelor gazului pe acest perete şi este *proporţională cu numărul acestor ciocniri.* Numărul ciocnirilor este la rîndul lui proporţional cu numărul moleculelor din unitatea de volum, la o temperatură dată. Micşorînd volumul unui gaz, numărul moleculelor din unitatea de volum se măreşte, deci se măreşte şi numărul ciocnirilor în unitatea de timp. Presiunea gazului, la temperatură constantă, depinde deci numai de numărul moleculelor din unitatea de volum nu şi de natura lor chimică.

Teoria cinetică interpretează comportarea gazelor pornind de la premisele:

— *moleculele gazului* sînt considerate *particule mici sferice, animate de o mişcare continuă şi dezordonată,* ca urmare a unor ciocniri considerate a avea loc fără pierderi de energie (după legile şocului elastic);

— *moleculele sînt considerate puncte materiale,* deci *volumul* lor *propriu este considerat neglijabil faţă de volumul total ocupat* de gaz.



4.1. Repartiţia vitezelor moleculelor unui gaz.

Scanned with OKEN Scanner

— *spațiul dintre molecule fiind foarte mare, interacțiunea* dintre molecule (acțiunea reciprocă) este considerată *neglijabilă.*

Fiecare ciocnire între molecule va determina o modificare a traiectoriei de mișcare a moleculelor și modificarea vitezei lor, deci a energiei cinetice E_c a fiecărei molecule.

$$E_c = \frac{mu^2}{2}$$

unde: m este masa unei molecule; u^2—pătratul vitezei medii a moleculelor.

Ca urmare a ciocnirilor moleculelor unui gaz cu pereții vasului, ia naștere o forță care, raportată la unitatea de suprafață, reprezintă presiunea gazului.

Să considerăm un gaz conținut într-un cub cu latura de 1 cm la presiunea p; în acest cub sînt conținute n molecule, fiecare avînd masa m și viteza medie $\bar{u}$.

În gaz, în fiecare moment $\frac{n}{6}\bar{u}$ molecule lovesc fiecare din cei șase pereți ai cubului.

Legile mecanicii arată că o moleculă cu masa m imprimă peretelui un impuls $2\,mu$. *Forța care se exercită pe un perete al cubului,* adică pe 1 cm² de suprafață, *reprezintă presiunea gazului,* egală cu suma tuturor impulsurilor pe suprafața respectivă:

$$p = \frac{n}{6}\bar{u} \cdot 2\,m\bar{u} = \frac{nm\bar{u}^2}{3}. \qquad (1)$$

Dar într-un volum molar de gaz V se vor găsi nV molecule; știm că acest număr este $N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ (*numărul lui* Avogadro), deci $nV = N$.

Înmulțind relația (1) cu V, se obține:

$$pV = \frac{Nm\bar{u}^2}{3}. \qquad (2)$$

Dacă m este masa unei molecule, $N \cdot m$ va fi masa tuturor moleculelor dintr-un mol de gaz, egală cu masa moleculară M, deci:

$$pV = \frac{M\bar{u}^2}{3}. \qquad (3)$$

Considerînd ecuația de stare a gazelor ideale $pV = RT$ (o vom discuta în continuare), relația (3) capătă forma:

$$\frac{M\bar{u}^2}{3} = RT \text{ sau } \frac{M\bar{u}^2}{2} = \frac{3}{2}RT. \qquad (4)$$

Ținînd seama de relația energiei cinetice dată anterior, ecuația (4) $E_c = \frac{3}{2}RT$ reprezintă *energia cinetică totală* a moleculelor dintr-un mol de gaz. Ea depinde numai de temperatura absolută a gazului și este independentă de volumul și masa moleculară a acestuia.

În concluzie, *gazele care se găsesc la aceeași temperatură vor avea aceeași energie cinetică*, indiferent de natura lor și de forma vasului în care se găsesc.

Din relația $\frac{M\bar{u}^2}{2} = \frac{3}{2}RT$ rezultă: $\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$.

Se vede că, viteza medie, $\bar{u}$, a moleculelor unui gaz (pentru o temperatură și o presiune dată) este cu atît mai mare cu cît masa sa moleculară este mai mică.

Viteza medie de translație și rotație a moleculelor fiind direct proporțională cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute, explică de ce la punctul zero absolut, aceasta este practic egală cu zero.

4.2.2. LEGILE GAZELOR IDEALE

Un sistem gazos, definit prin masa m, volumul V, presiunea p și temperatura în °C sau K, dacă respectă condițiile prevăzute în teoria cinetică, este considerat *gaz ideal sau gaz perfect* și *se comportă în concordanță cu legile gazelor ideale.*

1. Legea Boyle-Mariotte, se referă la modificarea stării unui gaz funcție de presiune și volum, la temperatură constantă. Se enunță: *presiunea exercitată de o cantitate de gaz, la temperatură constantă, este invers proporțională cu volumul ocupat de gaz.*

$$p = \frac{K}{V} \text{ sau } pV = K,$$

unde K este o constantă ce depinde de natura gazului.

Dacă gazul la temperatură constantă trece prin mai multe stări, la modificarea presiunii și volumului, legea devine:

$$p_1V_1 = p_2V_2 = \ldots p_nV_n = K.$$

În reprezentarea grafică, izotermele p-V reprezintă hiperbole echilaterale ale căror extremități tind asimptotic către cele două axe de coordonate.

Se vede că pentru un volum dat V_1 (vas închis), presiunea devine cu atît mai mare cu cît T este mai mare (fig. 4.2).

2. Legea Gay-Lussac exprimă efectul variației temperaturii asupra volumului unui gaz, la presiunea constantă (în vas deschis). Ea se enunță:

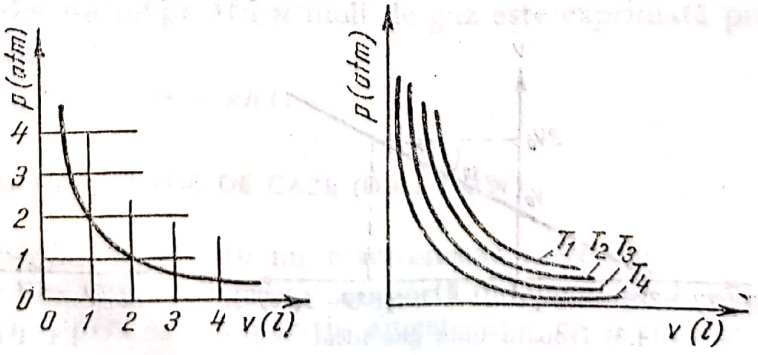


Fig. 4.2. Izotermele unui gaz ideal la mai multe temperaturi ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4$).

Scanned with OKEN Scanner

„la presiune constantă, volumul unui gaz crește pentru fiecare grad de temperatură cu $\alpha = 1/273$ *din volumul* V_0 *avut la* 0°C.

Volumul gazului la t grade va fi:

$$V = V_0(1+\alpha t).$$

Coeficientul de dilatare al gazelor $\alpha = \frac{1}{273}$, este independent de natura gazului, de temperatură și de presiune.

Reprezentînd grafic volumul în funcție de temperatura în grade Celsius, izobara are o formă liniară (fig. 4.3).

Dacă: $t = -273°C$ atunci $V = 0$.

Deci, nu pot exista temperaturi mai mici decît −273°C (0K), pentru că volumul nu poate avea valori negative. Dealtfel, la temperaturi joase, toate gazele trec în lichide (la temperatura de lichefiere T_1) și legea nu se mai aplică (volumul gazelor la $t = -273°C$ nu poate fi egal cu zero).

Corelația volum-temperatură absolută (K) poate fi exprimată prin relația:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

3. Legea lui Charles exprimă variația presiunii unui volum constant de gaz, în funcție de temperatură.

La volum constant, presiunea unei cantități date de gaz crește cînd temperatura sa crește cu 1°, *cu* 1/273 *din presiunea avută la* 0°C.

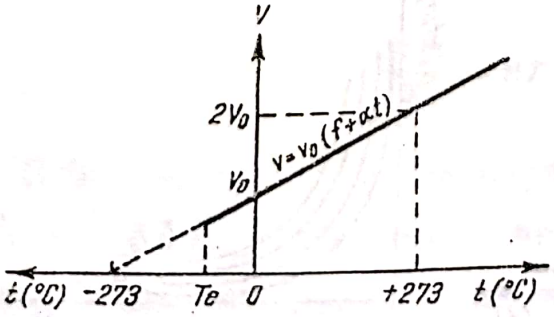
Expresia matematică a legii este:

$$p = p_0\left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

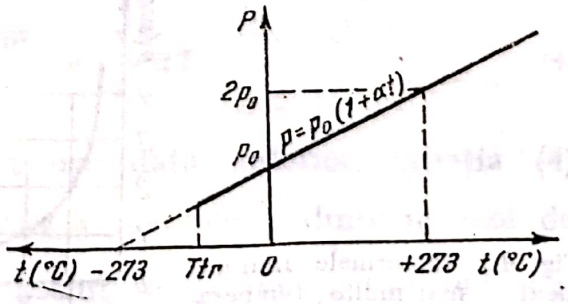
Reprezentarea grafică a izocorelor în funcție de presiune și temperatură este similară izobarelor descrise de *legea* Gay-Lussac (fig. 4.4).

Proporționalitatea dintre presiune și temperatura absolută, pentru un anumit volum de gaz este dată de relația:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$



4.3. Izobara unui gaz ideal.



4.4. Izocora unui gaz ideal.

Scanned with OKEN Scanner

4.2.3. ECUAȚIA DE STARE A GAZELOR IDEALE (MENDELEEV-CLAPEYRON)

Legile gazelor ideale prezentate, se referă la *comportarea unei mase de gaz, în condiții în care din cele trei mărimi: volum, presiune, temperatură, una era menținută constantă.*

Relația care stabilește interdependența celor trei mărimi, numită *ecuația de stare a gazelor ideale,* se obține prin *combinarea legilor* Boyle-Mariotte și Gay-Lussac.

Dacă o masă de gaz are inițial volumul V_0, presiunea p_0 și temperatura absolută T_0, considerăm că presiunea p_0 a gazului rămîne constantă și că la modificarea temperaturii la T, volumul ocupat de gaz în această stare va fi V'. Aplicînd *legea* Gay-Lussac:

$$\frac{V'}{V_0} = \frac{T}{T_0} \; ; \text{ deci: } \; V' = \frac{V_0}{T_0} T.$$

Menținînd acum temperatura T constantă, modificînd presiunea de la p_0 la p, volumul gazului va deveni V. Temperatura fiind constantă se aplică *legea* Boyle-Mariotte:

$$pV = p_0 V'.$$

Înlocuind valoarea lui V' obținem:

$$pV = \frac{p_0 V_0}{T_0} \cdot T \quad \text{dar,} \quad \frac{p_0 V_0}{T_0} = ct = R.$$

Ecuația de stare pentru un mol de gaz este:

$$pV = RT,$$

în care V este volumul molar ocupat de un mol de gaz ideal la temperatura absolută T și presiunea p. Ecuația arată că produsul dintre presiunea și volumul unui gaz este proporțional cu temperatura absolută.

R se numește constanta universală a gazelor, iar valoarea sa numerică se obține înlocuind pe V_0 cu volumul molar la 0°C și 1 atm.

În unități *S.I.*, $p = 101325$ N/m².

$$R = \frac{101\,325 \text{ N} \cdot m^{-2} \cdot 22 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{273 \text{ grad}} = 8,31 \text{ Jouli/grad.mol.}$$

Ecuația de stare a gazelor ideale pentru n moli de gaz este exprimată prin ecuația:

$$pV = nRT.$$

4.2.4. LEGEA AMESTECURILOR DE GAZE (DALTON)

Se referă la amestecurile de gaze care nu reacționează între ele.

În amestecurile de gaze ideale, fiecare gaz se comportă independent de comportarea celorlalte gaze care intră în compoziția amestecului, ca și cînd ar fi singur în sistem.

Scanned with OKEN Scanner

Conform legii lui Dalton *presiunea totală a unui amestec de gaze* (care ocupă un volum definit) *este egală cu suma presiunilor parțiale ale tuturor componenților amestecului* (p_A, p_B, p_C):

$$p = p_A + p_B + p_C + \cdots$$

Presiunea parțială a unui gaz în amestec este egală cu presiunea exercitată asupra pereților vasului de către acest gaz, dacă ar fi singur, la aceeași temperatură și ar ocupa volumul întregului amestec (presiunea unui gaz este independentă de presiunea exercitată de celelalte gaze din amestec).

Aceasta se poate ilustra mai bine printr-un exemplu. Să presupunem că avem trei vase de cîte un litru. Primul conține hidrogen la o presiune de 100 mm Hg, al doilea oxigen la o presiune de 600 mm și al treilea azot, la o presiune de 900 mm. Dacă trecem toate gazele într-un singur vas cu volumul de 1 litru, presiunea totală din el va fi:

$$p = (100 + 600 + 900) = 1\,600 \text{ mm Hg}.$$

Presiunile parțiale ale fiecărui gaz dintr-un amestec pot fi determinate cu ajutorul *ecuației* Mendeleev-Clapeyron:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}\ ;\quad p_2 = \frac{n_2 RT}{V}\ ;\ \ldots\ p_k = \frac{n_k RT}{V}.$$

Presiunea totală va fi în cazul unui volum constant:

$$p = \Sigma p_k = \frac{RT}{V}(n_1 + n_2 \ldots + n_k).$$

În cazul în care se cunoaște presiunea totală a unui amestec de gaze și numărul de moli de gaz, presiunile parțiale se pot calcula folosind *fracțiile molare*. Raportul dintre numărul de moli ai unui gaz și numărul total de moli reprezintă fracția molară a gazului din amestec.

De exemplu, dacă avem un amestec format din două gaze, cu fracțiile molare x_1 respectiv x_2, putem să aplicăm ecuația de stare a gazelor:

$$p_1 V = n_1 RT \text{ și } p_2 V = n_2 RT.$$

De unde:

$$\frac{p_1}{p_1+p_2} = \frac{n_1 \cdot RT}{(n_1+n_2)RT} = \frac{n_1}{n_1+n_2} = x_1,$$

$$\frac{p_2}{p_1+p_2} = \frac{n_2}{n_1+n_2} = x_2.$$

În general, putem folosi și fracțiile de greutate sau de volum, Y_k, astfel că presiunea parțială a unui gaz va fi:

$$p_k = Y_k \cdot P.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă considerăm cazul în care prin amestecare presiunea se păstrează constantă, *volumul total al amestecului de gaze*, V, este egal cu suma volumelor parțiale ale gazelor componente:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \ldots V_k = \Sigma\ V_k.$$

Volumele parțiale (V_1, V_2, $V_3 \ldots V_k$) reprezintă volumele pe care le-ar avea gazele din amestec, dacă ar fi singure la presiunea totală a amestecului de gaze. *Presiunea parțială a unui gaz* dintr-un amestec este dată de produsul dintre presiunea totală a amestecului și volumul parțial al gazului considerat.

$$P_k = V_k \cdot P.$$

4.2.5. GAZELE REALE

Gazele cu care se lucrează în practică, *gazele reale*, prezintă abateri însemnate de la legile gazelor ideale, îndeosebi de la legea compresibilității izoterme (*legea* Boyle-Mariotte).

Aceste abateri se datoresc faptului *că la deducția legilor* nu *s-a ținut seama de volumul propriu al moleculelor de gaz* și *nici de interacțiunea dintre molecule*, datorate forțelor de tip van der Waals, sau uneori și legăturilor de hidrogen.

Însușirile gazelor reale sînt destul de bine redate de legile gazelor ideale, cu condiția ca gazele reale să se găsească la o temperatură cît mai înaltă și o presiune cît mai scăzută (moleculele fiind în acest caz foarte rarefiate, interacțiunea dintre ele este neglijabilă).

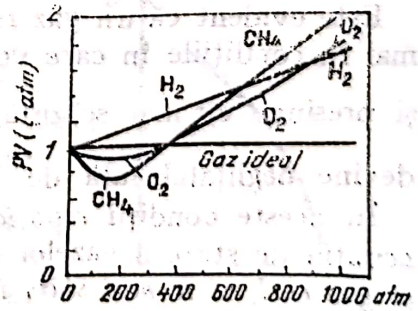
Gazele ideale ascultă, așa cum s-a văzut anterior, de *legea* $pV = RT$, unde V este volumul molar.

Reprezentînd grafic produsul pV sau raportul $\frac{pV}{RT} = Z$, în funcție de p, ar trebui să se obțină pentru diferite temperaturi o serie de drepte paralele cu abscisa (fig. 4.5).

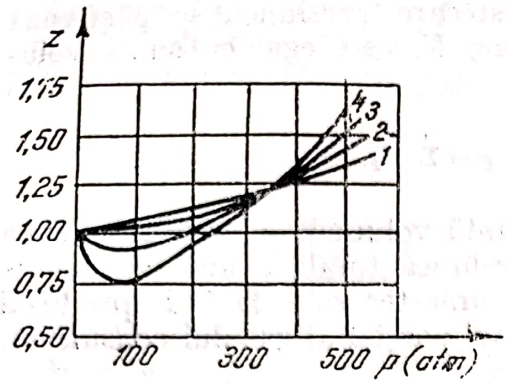
Reprezentînd raportul $\frac{pV}{RT} = Z$, dreapta ar trebui să aibă ordonata egală cu unitatea ($Z = 1$). Raportul Z se numește *factor de neidealiatate*. Pentru gazele ideale $Z = 1$, iar pentru gazele reale este cu atît mai diferit de unitate cu cît presiunea gazului este mai mare și temperatura mai mică (aproape de lichefiere). Din figura 4.5 se vede că în afară de hidrogen, care este mai puțin compresibil decît cere legea, celelalte gaze reale pot fi mai compresibile decît un gaz ideal (la presiuni ce nu depășesc 300—400 atm).

Temperatura are o influență deosebită asupra formei izotermelor (și asupra valorii lui Z), în sensul că abaterile vor fi cu atît mai mari cu cît temperatura va fi mai coborîtă (fig. 4.6).

Pentru a extinde aplicabilitatea ecuației de stare a gazelor ideale și la gazele reale, s-a introdus factorul de corecție Z, cu semnificația arătată.



4.5. Izotermele unor gaze la presiuni înalte (la 0°C).



4.6. Izoterme ale azotului:
1 — la + 100°C; 2 — la + 50°C; 3 — la 0°C; 4 — la — 100°C.

Van der Waals (1872) a încercat să dea o justificare teoretică acestor corecții. El consideră că, volumul în care se mișcă moleculele unui gaz V este mai mic cu o anumită valoare b (volumul inaccesibil agitației termice), pe care îl numește *covolum*. Mărimea b este corecția referitoare la volumul propriu al moleculelor. S-a demonstrat că b reprezintă aproximativ de patru ori volumul propriu al moleculelor cuprinse într-un mol de gaz. Prin urmare, mărimea V din ecuația de stare se va înlocui prin mărimea $(V-b)$ și ecuația devine:

$$p(V-b) = RT.$$

A doua corecție este cea a presiunii, ținînd seama de coeziunea moleculelor. Forța de atracție dintre molecule este dependentă de numărul de molecul-din volumul V, deci de densitatea gazului. S-a demonstrat că ea este proporțională cu pătratul densității sau, ceea ce este același lucru, invers proporțională cu pătratul volumului $(1/V^2)$.

Dar valoarea forței de atracție dintre molecule, numită și *presiune internă*, este funcție și de natura moleculelor care interacționează, astfel că, corecția va fi $\frac{a}{V^2}$. Această corecție reprezintă o forță de atracție a moleculelor și trebuie adăugată la mărimea p din ecuația de stare. Prin urmare, ecuația de stare a gazelor reale pentru un mol de gaz va avea forma:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT,$$

iar pentru n moli:

$$\left[p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V-nb) = nRT,$$

unde a și b sînt constante caracteristice pentru fiecare gaz; ele se modifică puțin cu temperatura și presiunea.

Este evident că un gaz real se apropie de comportarea unui gaz ideal, numai în condițiile în care volumul devine foarte mare (la temperatură înaltă și presiune cît mai scăzută), astfel încît mărimea $\frac{a}{V^2}$ devine neglijabilă, iar b devine neglijabil față de V.

În aceste condiții *ecuația* van der Waals capătă aceeași formă cu ecuația de stare a gazelor ideale. Astăzi se consideră că *nu există gaz ideal și gaz real, ci numai stări ideale și reale*. Ecuația de stare a gazelor perfecte reprezintă deci un caz particular al *ecuației de stare dată de* van der Waals.

Scanned with OKEN Scanner

4.3. STAREA LICHIDĂ

Starea lichidă se caracterizează prin *volum propriu* și *lipsa unei forme proprii*. Sub acțiunea forței gravitaționale lichidele iau forma vaselor, avînd suprafața liberă perpendiculară pe direcția acestei forțe. Volumul variază puțin cu presiunea, lichidele avînd o compresibilitate scăzută. Lichidele se aseamănă cu gazele în ceea ce privește lipsa formei proprii și mișcarea de translație a moleculelor în agitația termică, lucru scos în evidență de *ecuația de stare a lui* van der Waals, care este satisfăcătoare și pentru lichide, dacă se folosesc constante (a și b) bine alese și în anumite limite de presiune. Moleculele de lichid se găsesc într-o permanentă *mișcare dezordonată*, însă datorită forțelor de atracție dintre molecule, agitația termică și drumul mediu parcurs între două ciocniri succesive sînt mai mici decît în starea gazoasă.

Starea lichidă are numeroase trăsături care o apropie însă mai mult de starea solidă. Cercetarea lichidelor prin difracția razelor X a scos în evidență existența unei ordini la mică distanță între particulele de lichid. Avînd distanțele între particule aproximativ egale cu ale solidelor, lichidele se aseamănă cu solidele și în ceea ce privește volumul propriu, densitatea, căldura specifică.

Structura internă a lichidelor a fost elucidată numai în linii mari și de aceea nu există încă o teorie generală a stării lichide. Numeroase încercări de a deduce ecuații de stare pentru lichide, bazate pe analogia dintre lichide și starea gazoasă sau solidă, au rămas fără rezultat deoarece ele nu reflectă complexitatea interacțiilor moleculare din lichide.

Lichidele sînt de două feluri: *asociate*, în care apar suplimentar legături de hidrogen între molecule și *neasociate (polare sau nepolare)* la care se manifestă numai *forțe* slabe van der Waals, de atracție între molecule.

Tabelul 4.1

Densitatea (g/ml) *unor lichide la diferite temperaturi* (°C)

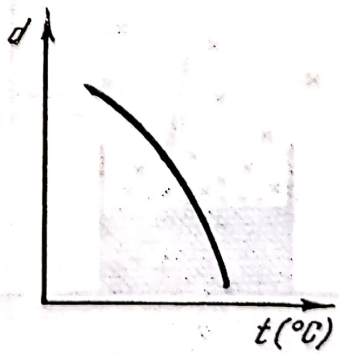
Lichidul	0°	20°	100°
C_6H_6	0,900	0,879	0,792
CCl_4	1,632	1,593	1,434
C_2H_5OH	0,806	0,789	0,715
H_2O	0,999	0,998	0,958
$SnCl_4$	2,278	2,226	2,018
Hg	13,595	13,546	13,351

În cele ce urmează se vor expune cîteva dintre proprietățile mai importante ale lichidelor.

Densitatea (masa unității de volum) pentru lichidele neasociate scade proporțional cu creșterea temperaturii (fig. 4.7). Între limite nu prea mari de temperatură, micșorarea densității este liniară: $d_t = d_0(1 - kt)$,

unde: d_t este densitatea la t°C; d_0 — densitatea la 0°C, iar k — coeficientul de dilatare termică a lichidelor.

Micșorarea densității cu creșterea temperaturii este ilustrată și în tabelul 4.1. Fenomenul se explică prin mărirea agitației termice la creșterea temperaturii,



4.7. Variația densității unui lichid cu temperatura.

Scanned with OKEN Scanner

aceasta ducînd la micşorarea forţelor de atracţie dintre molecule, deci la mărirea distanţei dintre molecule. Astfel, numărul de molecule pe unitatea de volum (deci şi densitatea) va scădea cu temperatura.

Densitatea lichidelor asociate nu variază întotdeauna normal cu temperatura. De exemplu, densitatea apei creşte pînă la +4°C cu creşterea temperaturii şi apoi scade mai departe, progresiv, ca la lichidele neasociate (tabelul 4.2).

Tabelul 4.2

Densitatea (g/ml) *apei la temperturi scăzute* (°C)

Temperatura	*Densitatea*	*Temperatura*	*Densitatea*
−1	0,99979	4	1,00000
−2	0,99970	3	0,99999
−3	0,99958	2	0,99996
−4	0,99945	1	0,99992
−10	0,99815	0	0,99986

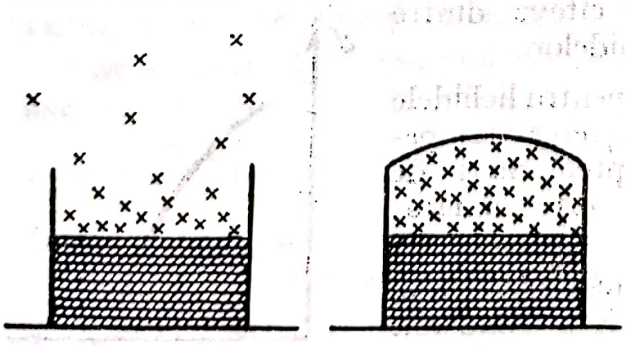
Această anomalie se datoreşte faptului că la +4°C numărul moleculelor de apă unite prin forţe intermoleculare este mai mare decît la alte temperaturi.

Presiunea de vapori a lichidelor este presiunea exercitată de vaporii care se găsesc deasupra lichidului în echilibru cu acesta (la o temperatură dată).

Expresia „în echilibru" trebuie înţeleasă în felul următor: să presupunem că o cantitate de lichid se găseşte într-un vas deschis *a* sau în vasul închis *b*, ca în figura 4.8.

Moleculele lichidului efectuează mişcări cinetice continue, întocmai ca moleculele unui gaz (dar drumul mediu este mult mai mic). Unele molecule vor străbate suprafaţa lichidului şi va avea loc procesul de evaporare (de la suprafaţa lichidului).

Lichidele se evaporă la orice temperatură: moleculele avînd o anumită energie cinetică (cu atît mai mare cu cît temperatura este mai mare), scapă de atracţia moleculelor vecine şi trec în faza de vapori. În acelaşi timp are loc şi fenomenul invers, adică moleculele din faza de vapori, venind în contact cu suprafaţa lichidului, intră în sfera de atracţie a moleculelor din lichid şi trec în faza lichidă, avînd loc procesul de condensare. Dacă lichidul se găseşte într-un vas închis, *b*, se stabileşte un echilibru dinamic între faza lichidă şi faza de vapori adică numărul moleculelor care părăsesc faza lichidă este egal cu numărul moleculelor care se întorc în faza lichidă. Pentru fiecare temperatură şi presiune se stabileşte un alt echilibru. *Vaporii* care se găsesc *în echilibru cu lichidul se numesc vapori saturaţi.*

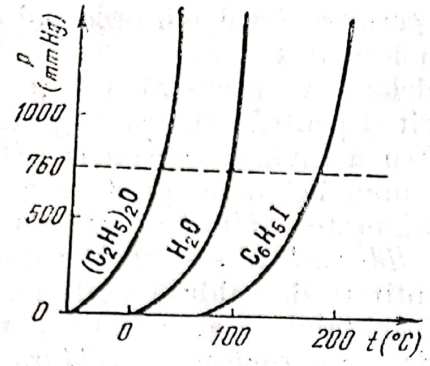


4.8. Evaporarea unui lichid: *a* — în vas deschis; *b* — în vas închis.

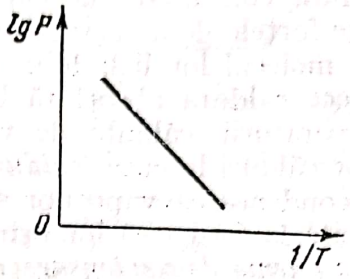
Într-un vas deschis, echilibrul dintre cele două faze se deplasează în sensul formării de vapori, pînă la evaporarea totală a lichidului.

Presiunea de vapori este funcţie de numărul de molecule din faza de vapori şi este apreciabilă chiar la temperaturi scăzute.

Scanned with OKEN Scanner



4.9. Variația presiunii vaporilor saturați, în funcție de temperatură.



4.10. Variația presiune-temperatură în coordonate lg P, $1/T$.

Cum numărul de molecule din faza de vapori crește cu ridicarea temperaturii, presiunea de vapori p va crește proporțional cu creșterea temperaturii t (fig. 4.9). Presiunea de vapori saturați la o temperatură dată este o constantă caracteristică pentru fiecare lichid ce depinde atît de natura lichidului, cît și de temperatură. Ea nu depinde de cantitatea de lichid și de volumul ocupat de vapori.

Așa cum se vede din figura 4.9, presiunea crește exponențial cu creșterea temperaturii.

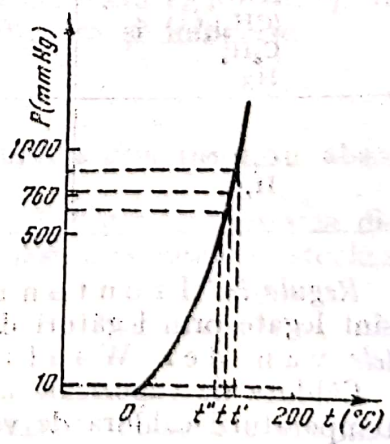
În coordonata $P = f(T)$, grafic funcția este o curbă exponențială, iar în coordonate semilogaritmice este o dreaptă (fig. 4.10).

Punctul de fierbere al lichidelor. Fierberea constă în formarea de vapori în tot volumul lichidului (nu numai la suprafața lichidului ca la evaporare) și degajarea lor din lichid la o temperatură anumită. *Punctul de fierbere al lichidelor* este temperatura t, la care presiunea de vapori a lichidului devine egală cu presiunea externă (atmosferică sau presiunea din vasul închis). Variația presiunii exterioare duce la variația temperaturii de fierbere, t', respectiv punctul de fierbere crește proporțional cu presiunea (fig. 4.11).

Prin micșorarea presiunii, scade și temperatura de fierbere a lichidelor, t'', ca urmare a faptului că presiunea de vapori a lichidului va egala mai ușor presiunea exterioară mai scăzută.

Această proprietate este utilizată în *operația de distilare în vid*, de fapt o distilare sub presiune redusă. Prin reducerea presiunii în instalația de distilare, punctul de fierbere al substanței scade, ceea ce este important în cazul substanțelor care se descompun la temperaturi ridicate (exemplu: distilarea păcurii pentru obținerea de uleiuri lubrifiante).

Temperatura de fierbere la presiunea normală (760 mm Hg) se numește punct normal de fierbere.



4.11. Temperatura de fierbere a apei la diferite presiuni.

Căldura de vaporizare. Cantitatea de căldură absorbită în timpul vaporizării izoterme a unei substanțe lichide sau solide în echilibru cu vaporii săi, se numește *căldură de vaporizare.*

Unitatea de căldură absorbită la vaporizarea a 1 g substanță (în condiții de echilibru) se numește *căldură specifică de vaporizare,* iar cantitatea corespunzătoare de căldură pentru un mol

de lichid se numește *căldură molară de vaporizare* (egală cu produsul dintre căldura specifică de vaporizare și masa moleculară).

Căldura consumată la vaporizarea lichidelor este necesară atît pentru a învinge forțele de atracție dintre molecule cît și pentru mărirea energiei cinetice a moleculelor lichidului (necesară pentru a învinge presiunea externă). Deoarece căldura absorbită la vaporizarea unui lichid nu produce o urcare a temperaturii, căldura de vaporizare se numește *căldură latentă* (la fel se numesc călduri latente: *căldura de topire și căldura de transformare polimorfă*).

La condensarea vaporilor se degajă o cantitate de căldură egală cu aceea absorbită la formarea lor prin vaporizarea lichidului, la aceeași temperatură; *căldura latentă de condensare este egală și de semn contrar cu căldura latentă de vaporizare.*

Lichidele care au o căldură molară de vaporizare mare, adică necesită consumuri mari de energie pentru trecerea moleculelor din lichid în vapori, au la o temperatură dată o presiune de vapori mai mică și deci temperaturile lor de fierbere vor fi ridicate.

Pentru multe substanțe care au puncte de fierbere mai înalte decît —100°C (173K) există o relație aproximativă între căldura molară de vaporizare și temperatură absolută de fierbere T_f. Această relație folosită în calculele practice, este cunoscută sub numele de *regula lui* Trouton și se enunță: *căldura molară de vaporizare la punctul de fierbere al lichidelor, la presiune atmosferică, L_f, este direct proporțională cu temperatura de fierbere, T_f.*

$$L_f = K_f \cdot T_f \text{ sau } \frac{L_f}{T_f} = K_f \simeq 21,5 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

Coeficientul de proporționalitate K_f este egal cu aproximativ 21,5 pentru majoritatea lichidelor (tabelul 4.3).

Tabelul 4.3

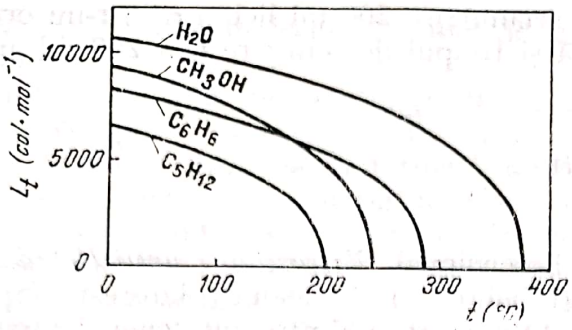
Căldura de vaporizare L_f (cal/mol) *și punctele normale de fierbere* T_f (K)

Lichidul	L_f	T_f	$K_f = \frac{L_f}{T_f}$
$(C_2H_5)_2O$	6580	308	21,4
HNO_3	7250	359	20,2
$(CH_3)_2CO$	7058	329	21,5
C_6H_6	7353	353	20,9
Hg	14200	630	22,5
	Lichide asociate		
C_2H_5OH	9580	352	27,2
H_2O	9710	373	26,0

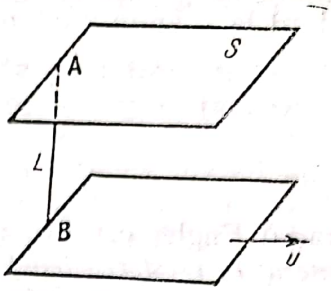
Regula lui Trouton nu se aplică la lichidele asociate ale căror molecule sînt legate prin legături de hidrogen, legături mult mai puternice decît *forțele* van der Waals dintre moleculele neasociate.

Căldura de vaporizare a unui lichid depinde de temperatură. La creșterea temperaturii căldura de vaporizare descrește, deoarece diferența între lichid și vaporii săi saturați este cu atît mai mică cu cît se apropie de punctul critic. La punctul critic căldura de vaporizare este egală cu zero (fig. 4.12).

Scanned with OKEN Scanner



4.12. Dependența căldurii de vaporizare de temperatură.



4.13. Deplasarea straturilor de lichid în procesul de curgere.

Viscozitatea lichidelor este rezistența opusă de lichid deplasării unuia din straturile lui, în raport cu altul, în procesul de curgere. Cu alte cuvinte, viscozitatea lichidului caracterizează frecarea internă ce apare în timpul mișcării relative a straturilor de lichid. Să presupunem că un strat de lichid B se deplasează cu o viteză u în raport cu un alt strat de lichid A, considerat în repaus (fig. 4.13).

Dacă distanța dintre stratul mobil B și stratul în repaus A este l și suprafața de contact dintre cele două straturi este S, forța F ce ia naștere (frecare internă) este proporțională cu suprafața de contact S și cu gradientul de viteză $\frac{du}{dx}$:

$$F = \eta S \frac{du}{dx}.$$

Coeficientul de proporționalitate η se numește *coeficient de viscozitate*, sau, mai simplu, *viscozitate*.

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{dx}{du} = \left[\frac{N}{m^2} \cdot \frac{m}{m \cdot s^{-1}} = \frac{N}{m^2} \cdot s = \frac{kg \cdot m}{m^2 \cdot s^2} \cdot s = kg/s \cdot m \right].$$

Unitatea de măsură a coeficientului de viscozitate se numește poise (P) și reprezintă viscozitatea în cazul unei forțe de frecare de 1 N cînd distanța între straturi este de 1 m, suprafața de contact 1 m^2, iar viteza de deplasare a unui strat față de altul 1 m/s. (1 poise = N·S·m^{-2} sau kg·s^{-1}·m^{-1}). În practică se folosesc submultipli ai poiseului: centipoise și milipoise.

$$1\ P = 10^2\ cP = 10^3\ mP.$$

Coeficientul de viscozitate se mai numește *viscozitate dinamică* sau absolută.

Viscozitatea cinematică (ν) se definește ca raportul dintre viscozitatea dinamică și densitatea lichidului, iar unitatea ei de măsură se numește stockes (St.).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{g/cm \cdot s}{g/cm^3} = cm^2/s.$$

În industrie, se utilizează ca unitate convențională de măsură a viscozității, *gradul* Engler. *Viscozitatea* Engler (E) a unui lichid este rapor-

tul dintre timpuï de scurgere t_1 (în secunde) a 200 ml lichid printr-un orificiu standard la o anumită temperatură și timpul de scurgere t_0 a 200 ml apă la 20°C:

$$°E = \frac{t_1}{t_0}.$$

Gradul Engler este un număr adimensional. *Viscozitatea unui lichid scade în general la creșterea temperaturii* (tabelul 4.4). Aceasta se datorește faptului că la creșterea temperaturii distanța reciprocă dintre molecule devine mai

Tabelul 4.4

Viscozitatea unor lichide la diferite temperaturi (°C)

Lichidul	*Viscozitatea* (cP)		
	0°	20°	50°
H_2O	1,789	1,005	0,550
$(CH_3)_2CO$	0,395	0,322	0,246
C_6H_6	0,91	0,65	0,436
C_2H_5OH	1,78	1,19	0,701
H_2SO_4	—	27	10,5

mare și forțele de atracție dintre molecule slăbesc. Uneori, în locul viscozității se folosește noțiunea de *fluiditate*, reprezentînd reciproca viscozității ($1/\eta$). Deci, la creșterea temperaturii, fluiditatea lichidelor va crește.

Studiul viscozității lichidelor este deosebit de important pentru multe probleme tehnice, cum ar fi cantitatea de energie necesară pentru agitarea lichidelor sau pentru trimiterea lor prin conducte.

4.4. STAREA SOLIDĂ

Spre deosebire de *substanțele* gazoase și lichide, cele *solide au o formă proprie*, datorită forțelor puternice care leagă particulele între ele. *În starea solidă, particulele ocupă poziții fixe* și nu pot efectua decît *mișcări de vibrație* și uneori de *rotație* în jurul pozițiilor de echilibru. Din această cauză, densitatea substanțelor solide este mai mare și presiunea lor de vapori este mai mică decît la celelalte stări de agregare.

Starea normală a materiei solide este cea *cristalină*, a cărei formă corespunde unor figuri geometrice în spațiu, care se reproduc ori de cîte ori substanța se solidifică din soluție.

În stare solidă, funcție de gradul de ordonare a materiei, substanțele se prezintă fie sub formă de *cristale* propriu-zise (cu forme geometrice vizibile macroscopic sau microscopic), fie ca *agregate policristaline* (gheață, marmură, majoritatea metalelor) a căror structură cristalină nu poate fi recunoscută decît cu ajutorul razelor *X*.

O a treia categorie de substanțe solide, sînt cele în *stare sticloasă (vitroasă)* sau mezomorfă considerate substanțe amorfe. De exemplu sticlele, rășinile, parafina, smoala prezintă o stare de dezordine avansată a particulelor con-

Scanned with OKEN Scanner

stituente, care sînt molecule sau ioni de dimensiuni mari (macromolecule sau macroioni).

Datorită mărimii lor, aceste particule sînt legate prin forțe slabe, astfel încît se comportă ca niște lichide cu viscozitate foarte mare (lichide subrăcite), la care ordonarea în forme geometrice regulate nu s-a putut realiza.

Starea sticloasă este mai puțin stabilă decît cea cristalină, avînd un surplus de energie internă. Ca urmare, în condiții favorabile sticla poate trece în stare cristalină (dar nu și invers), fenomen numit *devitrifiere*.

Ca urmare a analizelor cu raze X, a investigațiilor spectrale și a altor proprietăți, s-a stabilit că distribuția particulelor în *sticle* nu este complet haotică. S-a constatat că sticlele au o *structură microcristalină*, formînd așa-numitele *cristalite*.

Cristalitele au în interior structuri cristaline aproape asemănătoare cu cele ale substanțelor cristalizate (de exemplu, atît în sticlă cît și în cuarțul cristalin există aceiași tetraedri SiO_4^{4-}).

Legarea cristalitelor în structuri cristaline este mai mult sau mai puțin distorsată (perturbată), pînă ce straturile dintre cristalite devin complet amorfe. Deci, în starea sticloasă fiecare atom este înconjurat de aceiași atomi ca în starea cristalizată, dar atomii mai depărtați au o așezare mai puțin regulată decît în cristale, tetraedrii SiO_4^{4-} nu sînt distribuiți ordonat în cele trei direcții spațiale.

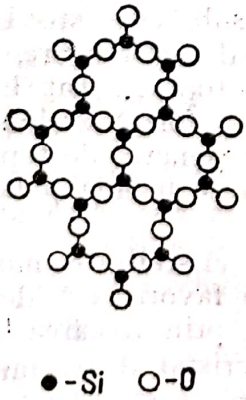
Din figurile 4.14 și 4.15 se vede că aceleași structuri elementare corespund atît cristalelor cît și sticlelor, în ultimele însă într-un mod mai puțin ordonat. În sticle, între tetraedrele SiO_4^{4-} așezate regulat, există cationi care le perturbă structura regulată.

Prin structura lor oarecum dezordonată, materialele sticloase se aseamănă cu lichidele, însă particulele lor componente nu dispun de aceeași libertate de mișcare ca la lichide.

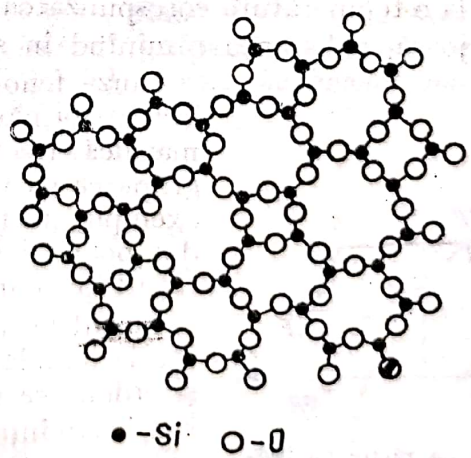
Deosebirile între starea cristalină și cea amorfă sau mezomorfă nu sînt formale ci afectează profund proprietățile solidelor:

— sub acțiunea solicitărilor mecanice, cristalele se sparg după suprafețe plane (*plane de clivaj*), acolo unde forțele de legătură sînt mai slabe. La substanțele amorfe spărtura este neregulată.

— În substanțele amorfe, proprietățile fizice (densitatea, dilatarea, coeziunea, indicele de refracție, conductibilitatea electrică și termică, rezistența

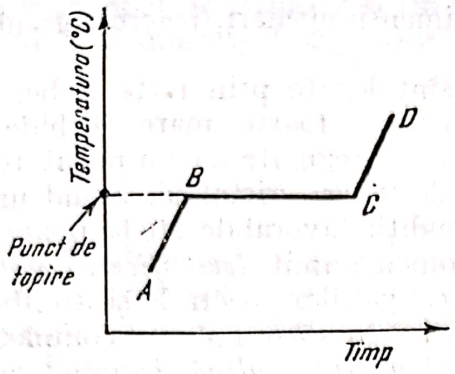


4.14. Structura cuarțului cristalin.

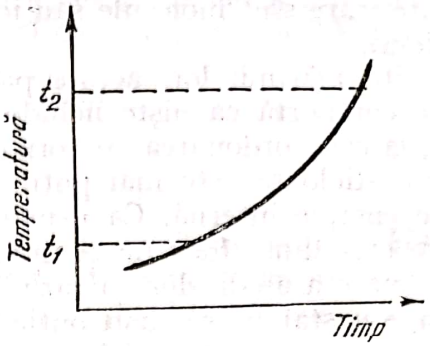


4.15. Structura unei sticle.

Scanned with OKEN Scanner



4.16. Curba de încălzire a substanțelor cristaline.



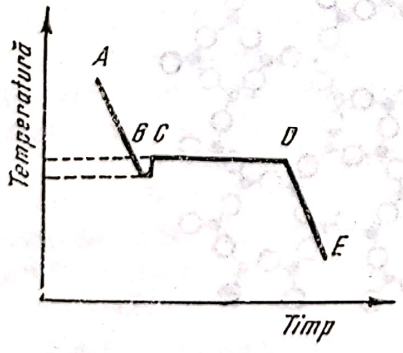
4.17. Curba de încălzire a substanțelor amorfe.

mecanică, viteza de dizolvare etc.) variază uniform (scalar) în toate direcțiile, substanțele amorfe fiind considerate medii izotrope. În cazul cristalelor, aceste proprietăți variază neuniform cu direcția (vectorial), prezentînd valori mai mari în anumite direcții — medii anizotrope — cu excepția substanțelor cristalizate în sistemul cubic.

— La substanțele cristaline, în timpul topirii, temperatura rămîne constantă, iar punctul de topire este net, adică trecerea din starea solidă în starea lichidă (sau invers) se face brusc, la o temperatură determinată, caracteristică pentru fiecare substanță (fig. 4.16). Curba de răcire sau de încălzire a substanțelor amorfe (fig. 4.17), este o curbă continuă. Dacă se încălzește treptat substanța amorfă, se produce la început o înmuiere (substanța devine păstoasă) și apoi se topește în intervalul de temperatură $t_1 \ldots t_2$ (nu prezintă punct de topire bine definit).

Urmărind procesul de topire-solidificare la substanțele cristaline, se observă că trecerea din starea solidă în starea lichidă (sau invers) are loc discontinuu, aceasta fiind ilustrat prin palierul BC din grafic. Temperatura fixă la care are loc trecerea solid-lichid se numește punct de topire, respectiv punct de solidificare, iar pentru substanțele pure ele coincid. În timpul topirii sau solidificării, fazele solid și lichid coexistă BC, dar temperatura rămîne constantă. Porțiunile AB și CD din grafic, corespund perioadei de încălzire a solidului pînă la topire AB și a lichidului după topire CD.

Uneori cristalizarea (ordonarea atomilor, ionilor sau moleculelor în cristal) nu are loc la o temperatură corespunzătoare punctului de topire, ci la temperatură mai joasă, substanța rămînînd în stare de lichid subrăcit (fig. 4.18).



4.18. Curba de răcire cu ilustrarea fenomenului de subrăcire.

Cauza fenomenului de subrăcire este: imposibilitatea formării centrelor de cristalizare, datorită mai ales viscozității mari a topiturii, care împiedică gruparea particulelor într-o formă ordonată. De exemplu, fosforul alb are punctul de topire 44°C, dar poate fi întîlnit în stare lichidă și la temperaturi ceva mai scăzute.

Lichidele subrăcite pot cristaliza în mod spontan la simpla agitare (se favorizează deplasarea și ordonarea particulelor), prin frecarea pereților sau însămînțarea cu un cristal al substanței respective sau a alteia cu structură cristalină analoagă.

Forma geometrică a cristalelor este determinată de așezarea particulelor constitutive (atomi, molecule, ioni) într-o ordine bine stabilită, care depinde de:

— natura forțelor ce unesc particulele (legături covalente, electrovalente, metalice, *forțe* van der Waals);

— dimensiunea relativă și proporția în care se află diferitele particule (structura cea mai probabilă și mai stabilă corespunde în general celei mai compacte aranjări a particulelor în cristal).

Se numește *rețea cristalină* aranjamentul după care se așază particulele constitutive în cristal. Particulele se află în nodurile rețelei, iar planele în care se află aceste noduri se numesc plane reticulare. Distanțele dintre diferite plane reticulare sînt mărimi care caracterizează rețeaua și se numesc *constante de rețea* (a, b, c). Paralelipipedul ale cărei muchii sînt date de parametrii a, b și c se numește *celulă primitivă* sau *celula elementară a rețelei* (fig. 4.19).

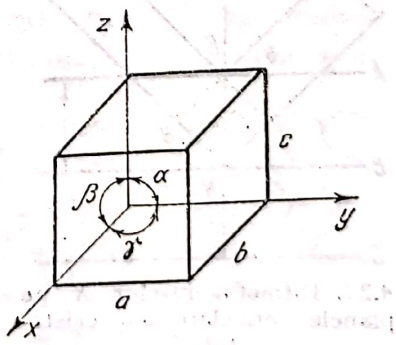
Tabelul 4.5

Constante de rețea

Denumirea sistemului	*Relația între muchii*	*Relația între unghiuri*
Cubic	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
Pătratic	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
Rombic (sau ortorombic)	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
Monoclinic	$a\neq b\neq c$	$\beta=\gamma=90°\neq\alpha$
Triclinic	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$
Romboedric	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq90°$
Hexagonal	$a_1=a_2\ldots a_6$ =sau $\neq b$	$\alpha=120°$ $\beta=90°$

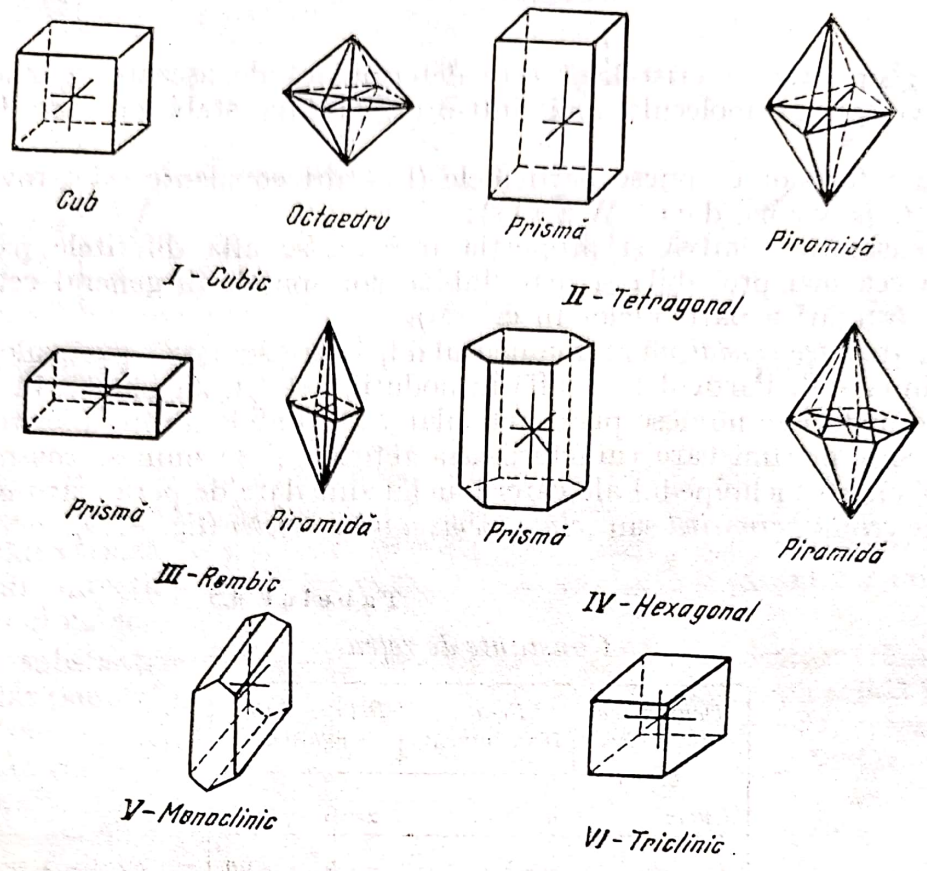
În funcție de elementele de simetrie (axe, plane și centre de simetrie), cristalele se clasifică în 32 de *clase de simetrie*, grupate în șase *sisteme cristalografice:* sistemul *cubic, tetragonal (pătratic), rombic, hexagonal, monoclinic* și *triclinic* (fig. 4.20). Unii autori consideră și sistemul trigonal sau romboedric, după alți autori acesta fiind derivat din sistemul hexagonal.

Alături de numărul și gradul elementelor de simetrie, în caracterizarea sistemelor cristaline se urmăresc și relațiile între muchiile celulei elementare (a, b, c) și relațiile între unghiurile dintre axele cristalografice (tabelul 4.5). Sistemele cristaline reprezintă totalitatea formelor geometrice care pot fi deduse de la aceeași formă primitivă, prin modificări de colțuri și muchii.



4.19. Celula primitivă.

Scanned with OKEN Scanner

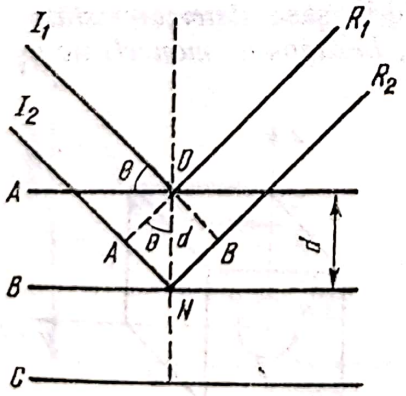


4.20. Sistemele cristaline.

Structura internă a cristalelor a fost studiată cu ajutorul razelor X, a căror lungime de undă corespunde cu ordinul de mărime al constantei de rețea (10^{-8}cm$=1$ Å).

Metoda lui Bragg se bazează pe fenomenele de interferență suferite de razele X, la reflexia lor pe planele reticulare ale cristalului.

Să considerăm o secțiune dintr-un cristal cu mai multe plane reticulare (fig. 4.21). Fasciculul de raze X paralele ce cad pe suprafața cristalului sub un unghi θ este parțial reflectat pe diverse plane reticulare. Pentru ca două raze reflectate de plane reticulare succesive să dea un maxim de interferență (să se intensifice) trebuie să se suprapună. Suprapunerea razelor (maximul de interferență pe placa fotografică) apare cînd diferența de drum a celor două raze este un multiplu întreg al lungimii lor de undă $n\lambda$.



4.21. Difracția razelor X pe planele reticulare ale cristalului.

Diferența de drum optic dintre două raze I_1 și I_2 care se reflectă este $AN + NB$. Distanța între plane fiind d (constanta rețelei), se vede că: $AN + NB = n\lambda$, dar, $AN = NB = d\sin\theta$ ... $2d\sin\theta = n\lambda$.

Cunoscînd lungimea de undă a radiației X și unghiul θ, se poate calcula constanta rețelei d. Punînd în drumul razelor reflectate o placă fotografică, petele ce apar *(diagrame* Laue)

corespund nodurilor rețelei și dovedesc așezarea regulată a particulelor în rețea. Metoda se poate aplica numai în cazul cristalelor perfecte. Ea a fost îmbunătățită de D e b y e și S c h e r e r, prin folosirea pulberilor cristaline, în care microcristalele prezintă toate orientările posibile într-un monocristal. În ultimii ani se folosesc în studiul cristalelor, în afara diagramelor obținute cu raze X, și a celor obținute cu ajutorul unui fascicul de electroni *(electronografie)* sau de *neutroni (neutronografie)*.

4.4.2. CLASIFICAREA REȚELELOR CRISTALINE DUPĂ NATURA LEGĂTURII CHIMICE

Rețelele se pot împărți după natura legăturii dintre particulele constitutive, situate în nodurile rețelei, în patru tipuri fundamentale: *rețele ionice*, formate din ioni, *rețele atomice*, formate din atomi legați covalent, *rețele moleculare* în care moleculele din nodurile rețelei sînt unite prin legături intermoleculare și *rețelele metalice*, caracterizate prin existența de legături metalice.

Rețele ionice. În nodurile rețelei ionice se află ioni negativi și pozitivi, legați prin forțe de atracție de natură electrostatică (fig. 4.22). Legătura ionică fiind nedirijată în spațiu, ionii se vor așeza la distanța cea mai mică posibilă, care corespunde energiei potențiale minime. În rețeaua cristalină un ion putînd fi înconjurat de mai mulți ioni de semn opus, condiția de energie minimă se realizează cînd ionii se așază în modul cel mai compact cu putință.

Tabelul 4.6

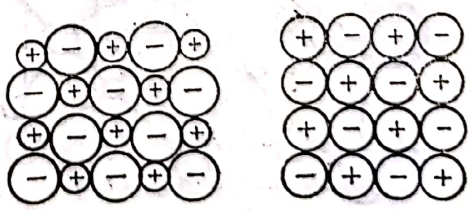
Numărul de coordinație pentru rețele ionice

Raportul r^+/r^-	*Tipul de rețea*	*Numărul de coordinație*
0 —0,150	Liniară	2
0,150—0,250	Plană triunghiulară	3
0,250—0,414	Tetraedrică (Zn S)	4
0,414—0,733	Cubică (NaCl)	6
0,733—0,93	Cub-centrat (CsCl)	8
~ 1	Metalică	8,12

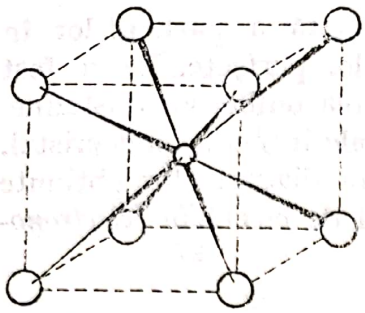
Numărul vecinilor imediați de semn opus este *numărul de coordinație al ionului*. Numărul de coordinație depinde de raportul dintre raza ionilor r^+/r^-, el este cu atît mai mare cu cît raportul razelor este mai mare (tabelul 4.6).

Rețelele combinațiilor cu formula AB. Combinațiile ionice formate din două elemente în raport 1:1 cristalizează de obicei în rețeaua clorurii de cesiu, rețeaua clorurii de sodiu sau rețeaua sulfurii de zinc.

Rețeaua clorurii de cesiu este formată din ioni Cs^+ și Cl^-, dispuși într-o rețea cubică centrată intern. În CsCl, în jurul fiecărui Cl^-



4.22. Rețele ionice.

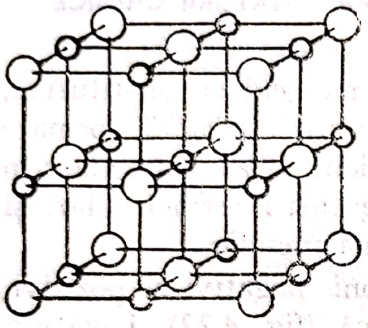


4.23. Rețeaua CsCl.

alți opt ioni Cs^+ sînt coordinați la aceeași distanță. Structura de cub centrat se obține prin întrepătrunderea a două rețele cubice de ioni Cs^+ și Cl^- cu o deplasare de-a lungul cubului (fig. 4.23).

În acest tip de rețea cristalizează: CsBr, CsI, RbF, TlCl, TlBr, TlI, NH_4Cl, NH_4Br etc.

Rețeaua clorurii de sodiu este cubică cu fețe centrate și derivă prin întrepătrunderea a două rețele identice de Na^+ și Cl^-, deplasate una față de alta de-a lungul unei diagonale a cubului cu $a/2$ (fig. 4.24). Fiecare cation este înconjurat de șase anioni și invers, într-o dispoziție octaedrică. În rețele similare cu NaCl, dar cu distanțe interionice diferite, cristalizează majoritatea halogenurilor metalelor alcaline (NaBr, NaI, KCl, KBr, Kl, RbCl, RbI), unii oxizi metalici (MgO, CdO, NiO, CaO), sulfuri (CaS, PbS) etc.



4.24. Rețeaua NaCl.

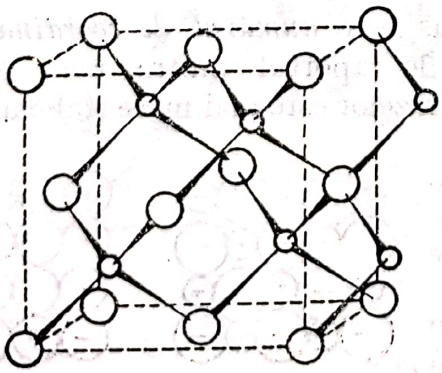
La compușii cu formula AB, cînd raportul între raze are o valoare mai mică de 0,414, apare o rețea de tipul oxidului sau sulfurii de zinc, în care fiecare ion este înconjurat de patru ioni de semn opus. O asemenea rețea (cu o înconjurare similară diamantului) se întîlnește la compușii la care legătura ionică are și un caracter pronunțat de legătură covalentă, ca de exemplu în sulfura de zinc formele blendă și würtzită (fig. 4.25 și 4.26).

La blendă, rețeaua este similară diamantului, atomii de carbon fiind înlocuiți alternativ prin zinc și sulf. Fiecare specie de atomi formează o rețea cubică cu fețe centrate, deplasate una față de alta cu 1/4 pe diagonala internă a cubului. Se realizează astfel o rețea cubică compactă pentru sulf, iar atomii de zinc sînt dispuși în jumătate din golurile tetraedrice formate.

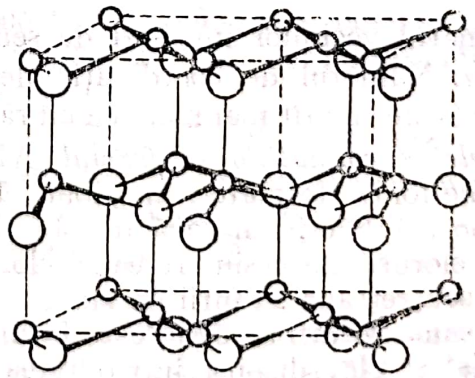
Rețelele similare mai formează: AgI, CuCl, CuI, CdS, HgS. La würtzită, înconjurarea este tot tetraedrică, dar rețeaua realizată este hexagonală compactă, cu jumătate din golurile tetraedrice formate, ocupate de atomii de zinc. Rețeaua würtzitei se mai întîlnește la BeO, ZnO, SiC, AlN etc.

Rețelele combinațiilor cu formula AB_2. Pentru compușii AB_2 este tipică rețeaua CaF_2 (fluorină) și TiO_2 (rutil).

Rețeaua fluorinei este formată din ionii Ca^{2+} dispuși în vîrfurile și centrul fețelor unui cub, ce conține un alt cub mic în vîrfurile căruia se găsesc ioni F^-. În felul acesta, fiecare ion Ca^{2+} este înconjurat de opt ioni F^- și fiecare ion F^-

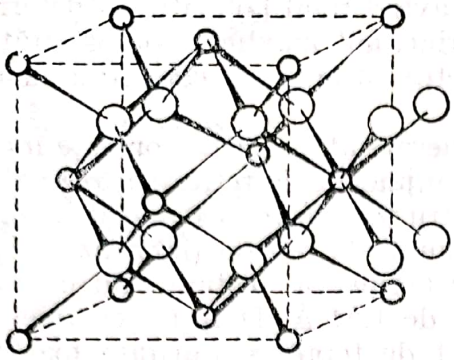


4.25. Rețeaua ZnS tip blendă).

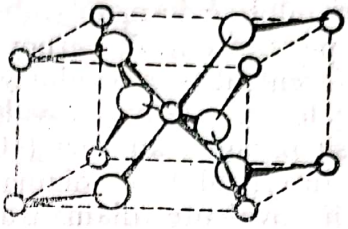


4.26. Rețeaua ZnS tip würtzită.

Scanned with OKEN Scanner



4.27. Rețeaua CaF_2.



4.28. Rețeaua TiO_2.

este înconjurat tetraedric de patru ioni Ca^{2+} (fig. 4.27). În rețele de tip fluorină cristalizează: CdF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2, $SnCl_2$, ZrO_2, GeO_2, ThO_2, Li_2S, Na_2S.

În rețeaua antifluorinei pozițiile cationilor sînt inversate cu cele ale anionilor.

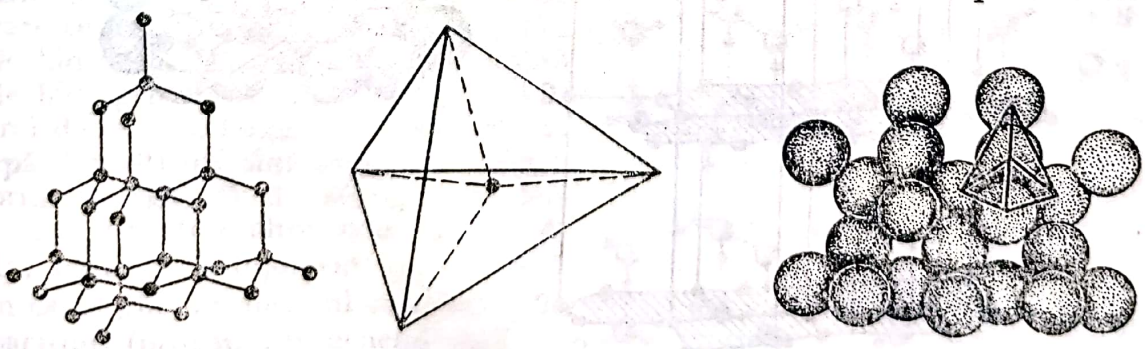
Rețeaua rutilului (fig. 4.28) este o rețea pătratică; în aceasta ionii Ti^{4+} formează o rețea tetragonală centrată, în care fiecare ion Ti^{4+} este înconjurat octaedric de șase ioni O^{2-} (fig. 4.28). În rețelele de tip rutil cristalizează MgF_2, ZnF_2, NiF_2, MnO_2, PbO_2, SnO_2, GeO_2 etc.

La compușii cu formula AB_2 numărul de coordinare descrește cînd raportul r_c/r_a se micșorează. Astfel, în fluorura de calciu (r_c/r_a 0,73), numărul de coordinare pentru calciu este opt și pentru fluor este patru, pe cînd la rețele de tip dioxid de titan (raportul r_c/r_a cuprins între 0,73 și 0,414) numărul de coordinare este șase pentru cation și trei pentru anion.

Alte rețele cristaline formate din trei specii de ioni se întîlnesc la oxizii AB_2O_4, de tip spineli. De exemplu, $MgAl_2O_4$ prezintă o rețea cubică compactă care conține în celula elementară 32 ioni O^{2-}, formînd goluri tetraedrice și octoedrice. Cele opt goluri tetraedrice sînt ocupate de ionii A^{2+}, iar ionii B^{3+} ocupă cele 16 goluri octaedrice. În modul acesta, fiecare ion Mg^{2+} este înconjurat de patru ioni O^{2-} și fiecare ion Al^{3+} de șase ioni O^{2-}.

În spinelii inversați reprezentați prin $Ni\,Fe_2O_4$, toți cationii A^{2+} și 1/2 din cationii B^{3+} ocupă golurile octaedrice, cealaltă jumătate din cationii B^{3+} ocupă golurile tetraedrice.

Rețele atomice. În nodurile rețelelor atomice se găsesc atomi legați între ei prin covalențe. Densitatea electronică între doi atomi vecini nu se anulează, datorită întrepătrunderii norilor electronici ce formează covalențe. Între atomi, forțele de legătură (de natură covalentă) sînt foarte puternice și de aceea punctul de topire este ridicat. Legătura covalentă se realizează prin orbitali



4.29. Structura cristalină și rețeaua diamantului.

atomici și orbitali hibrizi, orientarea lor avînd rolul hotărîtor în determinarea aranjamentului în rețeaua cristalină (principiul maximei compactități nu se mai respectă). Un exemplu tipic de rețea atomică îl constituie diamantul (fig. 4.29).

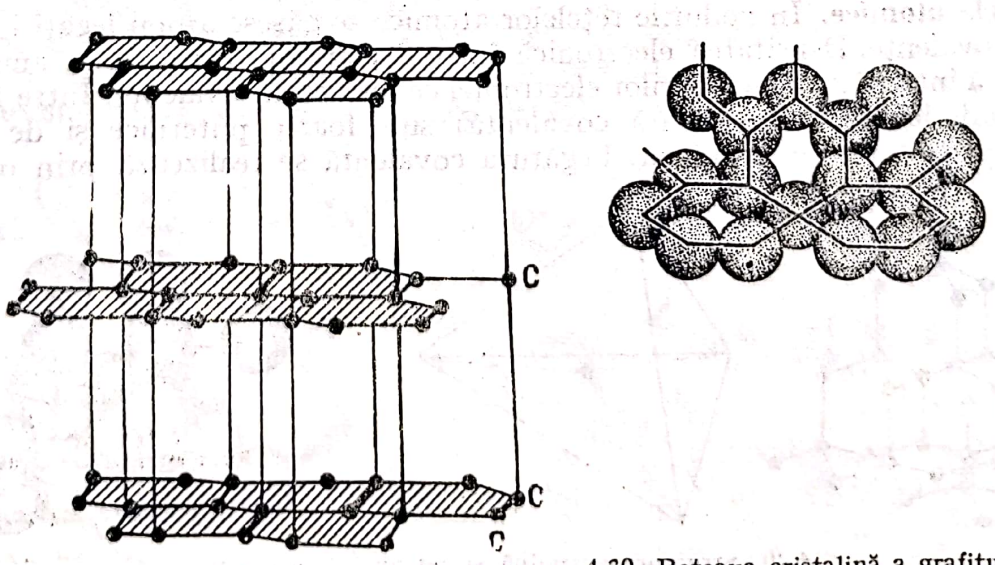
În cristalul de diamant (rețea cubică) fiecare atom de carbon este înconjurat de alți patru atomi de carbon într-un aranjament de tetraedru regulat (cu un atom în centrul tetraedrului și cu alți patru în vîrfuri). Unghiurile de legătură sînt egale cu cele dintre valențele atomului de carbon (hibridizare sp^3) din compușii organici alifatici (109°28'). De asemenea, distanța între atomii de carbon în cristalul de diamant este tot de 1,54 Å. Datorită energiei mari a legăturii covalente, diamantul are punct de topire și duritate foarte mare, este insolubil, prezintă o volatilitate neglijabilă și nu conduce curentul electric.

În grafit, altă modificație cristalină a carbonului, din cei patru electroni de valență ai carbonului ($2s^2$, $2p^2$) numai trei electroni participă la legătura covalentă cu atomii vecini (hibridizarea sp^2 trigonală, plană), iar al patrulea are o mobilitate mai mare, asemănător cu electronii π din compușii aromatici. Existența acestor electroni mobili explică opacitatea grafitului și conductibilitatea lui electrică. Atomii de carbon sînt aranjați în plan formînd unghiuri de 120° realizîndu-se astfel o rețea atomică stratificată. Atomii de carbon situați în același plan reticular se găsesc în colțurile unor hexagoane regulate (rețea hexagonală), ce formează o moleculă gigantică. Distanța între atomii de carbon dintr-un strat este de 1,42 Å (ca în molecula de benzen), iar între straturi distanța este 3,40 Å (fig. 4.30).

Interacția între straturile vecine este slabă (legătura se realizează între forțe similare celor intermoleculare de tip v a n d e r W a a l s), aceasta explicînd duritatea mică a grafitului și posibilitatea lui de a cliva (de a se desface în foi).

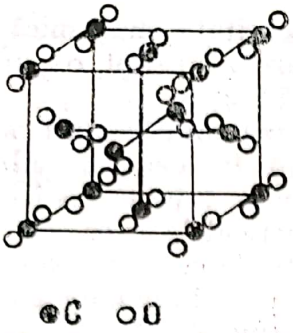
Vecinii carbonului în sistemul periodic: Si, Ge, Sn (modificația cenușie) cristalizează, de asemenea, în rețeaua diamantului, însă caracterul legăturii suferă unele modificări odată cu creșterea caracterului metalic al legăturii. Rețele asemănătoare prezintă și unii compuși: carburi (SiC sau carborund), azoturi, fosfuri, siliciuri și boruri, substanțe importante pentru tehnică prin stabilitatea lor termică, prin caracterul refractar și duritatea deosebită ce o prezintă.

În general, cristalizează în rețele atomice de tip diamant compușii de forma AB în care suma electronilor de valență este opt, cum sînt: ZnSe, CdS, AlSb, GaSb.

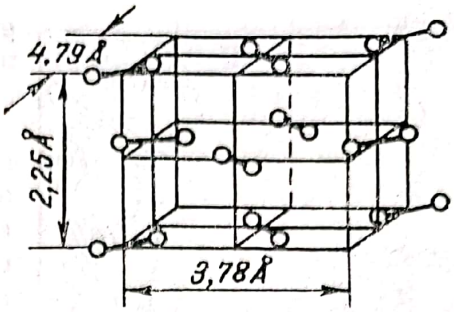


4.30. Rețeaua cristalină a grafitului.

Scanned with OKEN Scanner



4.31. Rețeaua dioxidului de carbon.



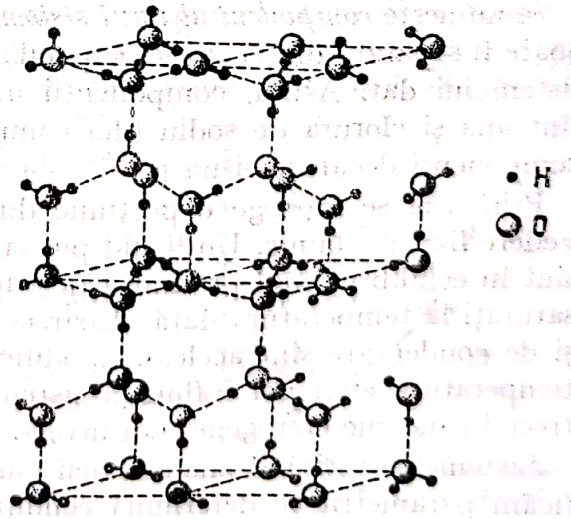
4.32. Rețeaua iodului.

Rețele moleculare. Se știe că moleculele, deși neutre din punct de vedere electric (atomii lor au valențele saturate prin formarea de legături covalente), se atrag reciproc prin forțe van der Waals, sau, în unele cazuri se leagă prin punți de hidrogen. În rețelele moleculare, în noduri, se găsesc molecule neutre, legate prin forțe van der Waals slabe, astfel că punctele de topire și sublimare a substanțelor din această categorie sînt coborîte. Ele sînt moi și au volatilitate ridicată.

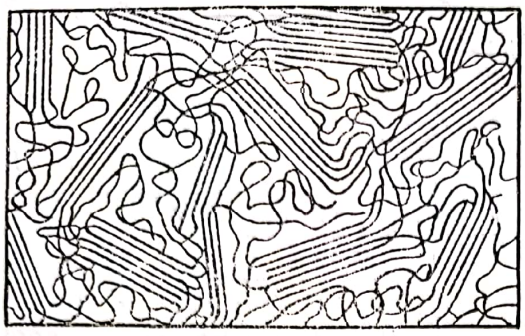
Exemple de compuși cristalizați de acest tip sînt: O_2, N_2, F_2, CH_4, CO_2, gazele rare monoatomice (cu puncte de topire și de fierbere sub temperatura camerei), sau compuși organici mai complicați ca benzenul, antracenul, naftalina, camforul etc.

Din rețeaua CO_2 se vede (fig. 4.31) că fiecare atom de carbon este legat de doi atomi de oxigen, deci că moleculele CO_2 își păstrează individualitatea și în cristal. Legăturile covalente puternice mențin integritatea moleculei, iar între molecule vecine se exercită forțe slabe de tip van der Waals. Din cauza acestora, punctul de topire și de fierbere este scăzut, proprietățile mecanice reduse etc.

Tot o rețea moleculară prezintă și iodul (fig. 4.32), prezența moleculelor I_2 în nodurile rețelei spațiale, legate între ele prin *forțe* van der Waals, explicînd printre altele și proprietatea iodului de a sublima ușor. Dacă moleculele conțin grupări —OH sau —NH_2, atunci în rețeaua cristalină moleculele se pot lega prin punți de hidrogen. În gheață, moleculele de apă, cu aranjare tetraedrică se leagă prin punți de hidrogen într-o rețea afînată, întrucîtva asemănătoare cu a diamantului (fig. 4.33). Fiecare atom de oxigen este înconjurat într-un aranjament tetraedric de alți patru atomi de oxigen, de care se leagă prin intermediul atomilor de hidrogen. Doi din cei patru atomi de hidrogen sînt prinși de atomul central de oxigen, formînd o moleculă de apă. Ceilalți doi sînt legați de oxigen printr-o legătură de hidrogen și formează o parte a altor molecule de apă. Un astfel de aranjament nu respectă în cazul gheții principiul maximei compactități (principiu în general variabil pentru rețelele moleculare). De aceea,



4.33. Structura gheții.



4.34. Diagrama de structură a cristalitelor într-un polimer.

gheața are o densitate mai mică decît apa lichidă, în care s-au rupt o parte din aceste punți de hidrogen.

Deși compușii macromoleculari naturali sau sintetici sînt în general substanțe amorfe, în anumite condiții ei își pot aranja regulat particulele care sînt molecule sau segmente de lanțuri. Acestea formează cristalite, puse în evidență cu ajutorul razelor X (fig. 4.34).

Cristalizarea parțială a polimerilor (polietilenă, polipropilenă, cauciucul izoprenic etc.), printr-o organizare anumită a lanțurilor duce la reducerea flexibilității și a elasticității polimerilor, mărindu-le tăria și rezistența. La creșterea temperaturii, mișcările de oscilație ale particulelor (ale segmenților de lanț) cresc, aceasta avînd ca rezultat o descreștere a cristalizării, care la o anumită temperatură dispare complet.

Rețele metalice. În metale există o legătură de tip deosebit care leagă între ele particulele componente ale rețelei. Dacă într-o legătură covalentă electronii sînt comuni ambilor atomi, în metale electronii de legătură sînt comuni tuturor atomilor din rețea. În cristalele metalelor, rețelele sînt construite din resturi atomice, pozitive, unite prin electronii comuni delocalizați pe întregul metal.

Legătura metalică nefiind dirijată, aranjarea atomilor în rețea va corespunde în general principiului maximei compactități.

4.5. TRECEREA DE LA O STARE DE AGREGARE LA ALTA. ECHILIBRE DE FAZĂ. REGULA FAZELOR A LUI GIBBS

Echilibrul într-un sistem eterogen, în care componenții nu interacționează chimic, dar pot trece dintr-o fază în altă fază sau faze, se numește *echilibru de faze.*

Se numește *component al unui sistem,* orice substanță chimică omogenă care poate fi separată din el și este capabilă de existență în stare izolată și în afara sistemului dat. Astfel, componenții unei soluții apoase de clorură de sodiu sînt apa și clorura de sodiu (doi componenți). Ionii de sodiu și clor nu sînt componenți deoarece ei nu pot exista ca substanțe separate.

Prin *fază* se înțelege o porțiune dintr-un sistem, omogenă din punct de vedere fizic și chimic. Un lichid pur și vaporii săi (sau un solid și vaporii săi) sînt în echilibru cînd presiunea de vapori este egală cu presiunea vaporilor saturați la temperatura dată, deoarece în aceste condiții vitezele de evaporare și de condensare sînt aceleași. Modificarea unor parametri externi (presiune, temperatură etc.) pot influența sistemele, în sensul că sisteme omogene pot trece în sisteme eterogene, sau invers.

Sistemele conținînd una sau mai multe faze suferă transformări dacă modificăm parametrii ce determină echilibrul dintre faze. Astfel, este cunoscută corelația între presiune și volum în procesul de lichefiere a gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

Se știe din experiență că într-un sistem cu un singur component pot exista mai multe faze în echilibru numai în anumite condiții. Astfel apa este în echilibru cu vaporii săi, numai dacă presiunea exercitată asupra vaporilor este egală cu tensiunea de vapori (presiunea vaporilor saturați). Dacă se modifică arbitrar temperatura, pentru a se păstra echilibrul trebuie modificată presiunea în mod corespunzător. Modificarea arbitrară și a presiunii duce la dispariția uneia din faze; dacă se micșorează presiunea, se evaporă toată apa (rămînînd numai faza gazoasă), iar dacă se mărește presiunea exterioară peste cea de saturație, se vor condensa toți vaporii (există numai fază lichidă). Pentru a avea deci echilibru între două faze în sistemul monocomponent, apă, este interzis de a modifica arbitrar mai mult de o singură variabilă.

Numărul gradelor de libertate ale unui sistem eterogen reprezintă numărul factorilor (presiune, temperatură, concentrație), care se pot fixa arbitrar, fără a modifica starea de echilibru a sistemului (fără a schimba numărul și natura fazelor în echilibru).

Sistemele eterogene se pot *clasifica* după *numărul fazelor, componentelor și variantelor (gradele de libertate)*. După numărul fazelor F sistemele pot fi *monofazice, bifazice, trifazice*. După numărul componentelor L sistemele sînt *monocomponente, bicomponente (binare), tricomponente (ternare)*. După numărul gradelor de libertate L sistemele se clasifică în *univariante* ($L=1$), *divariante* ($L=2$), *polivariante* și *invariante* ($L=0$).

Numărul gradelor de libertate scade cu creșterea numărului de faze și crește cu numărul componenților din sistem.

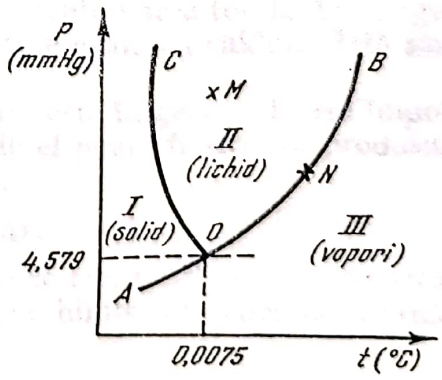
Legea sau *regula fazelor* a fost stabilită de G i b b s (1876) și exprimă corelația între numărul de faze F, numărul de componenți C și numărul gradelor de libertate L dintr-un sistem. $F+L=C+n$, n reprezintă numărul factorilor exteriori care influențează echilibrul sistemului: temperatură, presiune, cîmp gravitațional, cîmp electromagnetic etc. De obicei, parametrii variabili sînt presiunea și temperatura ($n=2$), relația căpătînd forma: $F+L=C+2$.

Să aplicăm legea fazelor unui sistem monocomponent ($C=1$); considerînd pentru exemplificare diagrama de stare a apei (fig. 4.35), se constată următoarele: — Curbele AO și OC delimitează domeniul fazei solide I; domeniul fazei lichide II este cuprins între curbele OC și OB; domeniul fazei vapori III se află sub curbele OA și OB. De-a lungul curbei OA se găsește în echilibru faza solidă și faza de vapori, de-a lungul curbei OC faza solidă și faza lichidă, iar de-a lungul curbei OB faza lichidă și faza de vapori. Punctul O se caracterizează prin coexistența celor trei faze ale sistemului monocomponent și se numește punct triplu. Dacă considerăm orice punct în domeniile I, II sau III (exemplu M), pentru care numărul fazelor $F=1$, aplicînd legea fazelor se obține numărul gradelor de libertate (L).

$$L = C + 2 - F = 1 + 2 - 1 = 2.$$

Deci, în domeniile I, II sau III, sistemul este divariant, adică se pot atribui valori arbitrare atît temperaturii cît și presiunii fără a modifica starea sistemului. Punctele de pe curbele OA, OB, OC (numărul fazelor în echilibru $F=2$) corespund unui sistem monovariant, numai una din variabilele presiune-temperatură fiind independentă.

$$L = C' + 2 - F = 1 + 2 - 2 = 1.$$

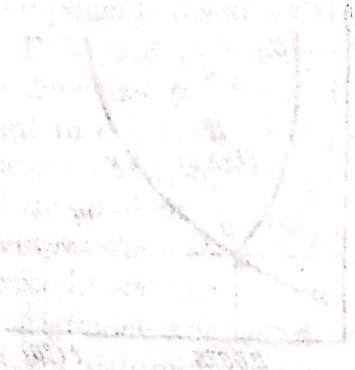


4.35. Diagrama de stare a apei.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, în punctul N aflat pe curba OB se găseşte în echilibru faza lichid şi vapori. Dacă modificăm arbitrar temperatura, pentru a se păstra echilibrul lichid-vapori, presiunea trebuie să ia numai anumite valori, astfel încît punctul N să se deplaseze pe curba OB. În punctul triplu (O), deoarece $F=3$, sistemul este invariant: $L=C+2-F=1+2-3=0$, deci nici presiunea, nici temperatura nu pot fi modificate fără a schimba starea sistemului (fără a schimba numărul de faze).

Legea fazelor este deosebit de importantă pentru sistemele bi- sau poli-componente, ca în cazul aliajelor.



Scanned with OKEN Scanner

5.

NOȚIUNI DE TERMOCHIMIE ȘI CINETICĂ CHIMICĂ

5.1. MODALITĂȚI GENERALE DE REACȚIE

În conversia chimică are loc o reconstrucție a structurii electronice a atomilor, ionilor și moleculelor (cu formare de substanțe noi), însoțită de o dezvoltare sau o absorbție de căldură, lumină, electricitate, energie mecanică.

Efectul energetic al reacțiilor chimice constituie *obiectul termochimiei*. Datele asupra energiilor de schimb sînt utilizate la calcularea balanței calorice a proceselor industriale, stabilind direcția pe care o iau procesele chimice.

Ca regulă, reacțiile chimice se produc la *presiune constantă* (în vas deschis), sau într-un *volum constant* (într-o autoclavă). Procesele care se produc la presiuni constante sînt cunoscute ca *transformări izobare*, iar cele ce se produc într-un volum constant ca *transformări izocore*.

Starea unui sistem este caracterizată de o serie de variabile, cele mai importante fiind: *energia internă, U și entalpia, H*.

Energia internă U a unui sistem este *energia sa totală*, compusă din *energia de mișcare a moleculelor, energia de mișcare nucleară* și *electronică, energia intranucleară, energia de interacție intermoleculară* etc. (toate formele de energie, cu excepția energiei cinetică și potențială a sistemului ca un întreg).

Să considerăm un sistem ce trece de la starea *1* la starea *2*, prin absorbția unei anumite cantități de căldură Q. Aceasta va fi cheltuită — parțial — pentru creșterea energiei interne a sistemului cu ΔU, iar restul este transformată în lucrul mecanic A:

$$Q = \Delta U + A.$$

Ecuația reprezintă legea conservării energiei sau principiul întîi al termodinamicii, pentru fenomenele calorice, indicînd că schimbarea totală de energie internă și lucrul apărut în interiorul sistemului este egală cu căldura dată sau absorbită de el.

În reacțiile chimice, lucrul mecanic, A ce apare este în general lucrul împotriva presiunii externe. Într-o primă aproximație el poate fi scris ca produsul între presiunea P și schimbarea de volum ΔV:

$$A = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V.$$

Într-o transformare izocoră $A = 0$ (volumul este constant), deci eliberarea sau absorbția de căldură Q_v este legată numai de schimbări în energia internă a sistemului:

$$Q = Q_v = \Delta U,$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un proces izobar (la presiune constantă), efectul termic al reacției Q_p va fi:

$$Q = Q_p = \Delta U + P\Delta V,$$

sau

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Suma $U+PV=H$ se numește *entalpie* sau *conținut caloric la presiunea constantă*. Prin urmare:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Efectul termic sau entalpia de reacție ΔH pentru un proces izobar (exemplu: reacțiile chimice ce au loc la presiunea atmosferică în vase deschise) este deci egală cu variația în entalpia sistemului.

5.2. CALCULE TERMOCHIMICE

Efectul termic al reacțiilor chimice poate fi determinat fie experimental, fie cu ajutorul *calculelor termochimice*.

Valorile absolute pentru entalpie și energia internă nu pot fi determinate experimental, calculele termochimice sau determinările experimentale ale efectelor calorice referindu-se numai la schimbările în starea sistemului (schimbări de valoari pentru H și U).

În reacțiile exoterme se eliberează căldură, astfel că entalpia sau energia internă a sistemului se diminuează, iar ΔH și ΔU sînt *negative*. *În reacțiile endoterme* se absoarbe căldură, entalpia și energia internă a sistemului cresc, iar ΔH și ΔU *au valori pozitive*.

Energia termică degajată sau absorbită într-un sistem de reacție se numește *efect termic sau căldură de reacție*. Se raportează la un mol de substanță și se exprimă în jouli (J) sau calorii (cal.).

Corelația între aceste două unități de măsură este:

$$1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$$

$$1 \text{J} = 0,2388 \text{ cal}$$

În mod convențional efectele exoterme sînt desemnate cu semnul minus iar cele endoterme cu plus. Notarea reacției chimice, cu o indicație asupra efectului caloric al reacției, reprezintă o *ecuație termochimică*. Pentru ca efectele termice ale diferitelor reacții să fie comparabile, calculele termochimice se fac în stare standard referitor la un mol de compus la temperatura de 25°C (298 K) și o presiune de o atmosferă. O *ecuație termochimică* (tabelul 5.1) trebuie să indice și starea substanțelor: starea de agregare (s, l, g), starea polimorfă, starea de soluție etc.

Legea Laplace-Lavoisier (1870) arată că: *efectele calorice a două reacții opuse sînt egale ca valoare numerică, dar cu semn opus*. De exemplu:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g); \qquad \Delta H = \mp 41,0 \text{ kJ}$$

Scanned with OKEN Scanner

Efectele termice primesc uneori denumiri speciale după reacția pe care o însoțesc: *căldură de formare* (1,2), *căldură de hidratare* (4), *căldura de descompunere* (5), *căldura de dizolvare* (6), *căldura de neutralizare* (7) (tabelul 5.1).

Tabelul 5.1

Reacții termochimice

$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O(g)$	$\Delta H^0_{298} = -241{,}95$ kJ	(1)
$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O(l)$	$\Delta H^0_{298} = -285{,}95$ kJ	(2)
$CuSO_4(aq) + Zn(s) = ZnSO_4(aq) + Cu(s)$	$\Delta H^0_{298} = -231{,}07$ kJ	(3)
$CuSO_4(s) + 5\ H_2O(l) = CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$	$\Delta H^0_{298} = -\ 77{,}84$ kJ	(4)
$CH_3(g) = C(s) + 2\ H_2(g)$	$\Delta H^0_{298} = +\ 74{,}72$ kJ	(5)
$NaCl(s) + aq = NaCl(aq)$	$\Delta H^0_{298} = +\ 4{,}86$ kJ	(6)
$NaOH(aq) + HCl(aq) = NaCl(aq) + H_2O(l)$	$\Delta H^0_{298} = -\ 57{,}35$ kJ	(7)

Calculele termochimice sînt bazate pe legea formulată în 1840 de G. I. Hess, *Legea aditivității cantităților de căldură*, după care *căldura totală a unei serii de reacții chimice consecutive este aceeași cu a unei alte serii cu aceleași substanțe inițiale și aceiași produși finali*. Cu alte cuvinte, efectul termic al unui proces nu depinde de cursul luat de reacția chimică, ci este determinat numai de starea inițială și finală a sistemului.

Astfel, formarea dioxidului de carbon din grafit și oxigen poate fi privită fie ca rezultat al interacțiilor substanțelor simple:

$$C(grafit) + O_2(g) = CO_2(g) \qquad \Delta H$$

fie ca rezultat al formării intermediare de monoxid de carbon și combustia lui ulterioară (fig. 5.1):

$$C(grafit) + 1/2\ O_2(g) = CO(g) \qquad \Delta H_2$$

$$CO(g) + 1/2 O_2(g) = CO_2(g) \qquad \Delta H_3$$

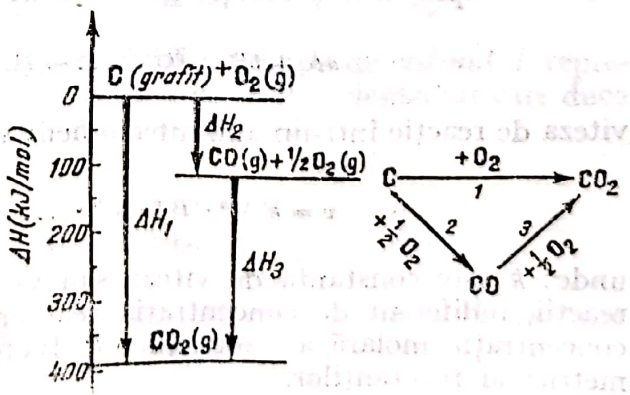
În acord cu *legea lui* Hess, căldura de formare a CO_2 va fi:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Cunoscînd două valori în ecuația de mai sus, o putem determina pe a treia. Căldura de formare a $CO_2(\Delta H_1)$ și căldura de combustie a $CO(\Delta H_3)$ pot fi determinate ușor experimental dar este imposibil să se determine căldura de formare a $CO(\Delta H_2)$, deoarece prin combustia grafitului se formează un amestec de CO și CO_2.

Valoarea lui ΔH_2 poate fi calculată din valorile cunoscute ale lui ΔH_1 (−396 kJ) și ΔH_3 (−285,5 kJ):

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -\ 396 - (-285{,}5) = -\ 110{,}5\ \text{kJ}.$$



5.1. Diagrama entalpiei de oxidare a grafitului și monoxidului de carbon.

5.3. CĂLDURĂ DE FORMARE (ENTALPIE DE FORMARE)

Prin *căldura de formare* se înțelege efectul termic al reacției de formare a unui mol de substanță, din elemente în stare standard. Căldurile standard de formare sînt notate ΔH_f^0. Căldurile de formare ale substanțelor simple (elemente chimice), în condiții standard, sînt egale cu zero.

Tabelul 5.2

Călduri de formare

Substanța	*Starea de agregare*	ΔH_f^0 (kJ/mol)
H_2O	*g*	−241,9
H_2O	*l*	−285,9
NH_3	*g*	− 46,05
HCl	*g*	− 92,51
CH_4	*g*	− 74,72
C_2H_2	*g*	+226,88
NaOH	*s*	−426,9
HNO_3	*l*	−174,5
$NaNO_3$	*s*	− 48.97

Conform *legii lui* Hess, *efectul termic al unei reacții* este egal cu diferența dintre suma căldurilor de formare a produșilor finali ai reacției, și suma căldurilor de formare a substanțelor inițiale.

De exemplu, pentru reacția între SO_3 gazos și Al_2O_3 cristalin, căldura de reacție la 25°C va fi:

$$Al_2O_3(s) + 3\ SO_3(g) = Al_2(SO_4)_3(s)$$

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H_{Al_2(SO_4)_3} - (\Delta H_{Al_2O_3} + 3\Delta H_{SO_3}) = -3\,434 - (-1\,675{,}1 - 3 \times 395{,}2) = -573{,}3\ kJ.$$

Cunoscîndu-se căldurile de formare pentru aproximativ 4 000 de substanțe, chimistul poate calcula efectul termic pentru orice reacție chimică. *Calculele termochimice pot fi folosite pentru determinarea energiei legăturilor chimice, a energiilor rețelelor cristaline, a căldurilor de dizolvare și hidratare, a căldurilor de transformare de fază* etc. (tabelul 5.2).

5.4. CINETICĂ CHIMICĂ

Cinetica chimică se ocupă cu studiul și *dependența* vitezei reacțiilor chimice *de diferiți factori*; *temperatură, concentrația reactanților, catalizatori* etc. Pentru a explica de ce un proces chimic are loc rapid sau lent, cinetica chimică încearcă să stabilească *mecanismele de reacție, etapele* care se succed în timpul unei anumite transformări chimice. *Viteza de reacție* reprezintă numărul de molecule ce reacționează în unitatea de timp; ea este proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților.

De exemplu, într-o reacție generală de forma:

$$aA + bB + cC + \ldots \rightarrow lL + mM + nN + \ldots$$

viteza de reacție într-un anumit moment va fi:

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \cdot \ldots = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c \ldots$$

unde: k este constanta de viteză sau viteza specifică, caracteristică fiecărei reacții, indiferent de concentrația reactanților; [A], [B]... sau C_A, C_B etc. concentrația molară a reactanților A, B etc.; a, b, c — sînt coeficienții stoechimetrici ai reactanților.

Se constată că, pe măsura desfășurării reacției, concentrațiile reactanților A, B, C... scad, în timp ce concentrațiile produșilor de reacție cresc. Deci,

Scanned with OKEN Scanner

viteza de reacție nu este constantă ci se modifică în timp, ca urmare a scăderii cantităților de reactanți.

Viteza de reacție, v, într-un anumit moment, reprezintă scăderea concentrației de substanță (de exemplu A) notată cu dc_A, într-un interval de timp foarte mic dt. Viteza unei reacții chimice se exprimă deci, ca raportul diferențialelor concentrației și timpului:

$$v = -\frac{dc_A}{dt},$$

semnul minus indicînd tocmai scăderea concentrației de reactant, în timp.

Din punct de vedere *cinetic, reacțiile chimice se pot clasifica* după *criteriul ordinului de reacție* sau *după criteriul molecularității*.

Ordinul de reacție se definește ca sumă a exponenților concentrațiilor substanțelor care intervin în ecuația vitezei de reacție, respectiv *ordinul de reacție global* n va fi egal cu suma coeficienților stoechiometrici ai reactanților:

$$n = a + b + c + \ldots$$

Din punct de vedere al ordinului de reacție, se disting reacții de *ordinul I, II, III* sau *de ordin superior*.

— *Reacțiile de ordinul I* sînt reacțiile de *descompunere*, pentru care $n=1$, de forma:

$$A \rightarrow \text{Produși} \qquad v = k_1[A] = k_1 C_A.$$

— *Reacțiile de ordinul II* ($n=2$) se reprezintă:

$$A + B \rightarrow \text{Produși} \qquad v = k_2[A][B] = k_2 C_A \cdot C_B.$$

— *Reacțiile de ordinul III* ($n=3$) pot fi de forma:

$$A + B + C \rightarrow \text{Produși} \qquad v = k_3[A][B][C] = k_3 C_A \cdot C_B \cdot C_C,$$

sau

$$2A + B \rightarrow \text{Produși} \qquad v = k[A]^2[B].$$

Molecularitatea reacției se stabilește după numărul de molecule prin a căror ciocnire se produce transformarea chimică. În general, molecularitatea reacției *corespunde cu ordinul ei*.

De exemplu, o reacție care se desfășoară după o ecuație de *ordinul I* reprezintă descompunerea unei singure molecule (într-un proces elementar care duce la produșii de reacție), deci reacția este *monomoleculară:*

$$I_2 \rightarrow 2I$$

$$N_2O_5 \rightarrow 2\,NO_2 + 1/2\,O_2$$

Unei ecuații cinetice de *ordinul II* îi corespunde un mecanism de ciocnire *bimolecular*, între două molecule diferite sau identice:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

$$2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacțiile *trimoleculare*, corespund unei ciocniri simultane a trei molecule, cum ar fi:

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$

Clasificarea reacțiilor chimice din punct de vedere *cinetic*, cuprinde următoarele trei tipuri de reacții: reacții omogene și eterogene, reacții reversibile și ireversibile, reacții simple și complexe.

Reacțiile omogene și eterogene se referă la numărul de faze din sistemul în care are loc reacția chimică.

Cînd sistemul în care are loc reacția este monofazic, respectiv se produce în fază gazoasă sau în fază lichidă, reacția se numește *omogenă*. Dacă procesul are loc la suprafața de separație a două sau mai multe faze, reacția se numește *eterogenă*.

Reacțiile reversibile și ireversibile. Cele mai multe reacții după ce pornesc, se opresc înainte ca reactanții să fie consumați total, stabilindu-se un echilibru între reactanți și substanțele ieșite din reacție. Reacțiile încep să decurgă concomitent în ambele sensuri:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

La un moment dat se stabilește o stare de echilibru pentru care viteza reacției directe devine egală cu viteza reacției inverse. Pentru anumite condiții de reacție se stabilește întotdeauna aceeași stare de echilibru. De exemplu, în reacția:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\ HI$$

la o anumită temperatură avem întotdeauna același amestec de H_2, I_2 și HI (la 356°C într-un recipient închis, numai aproximativ 80% din cantitatea de hidrogen și iod vor reacționa).

Reacțiile care pot avea loc într-un sens sau în sens invers, funcție de condițiile experimentale, se numesc *reacții reversibile*. Cu toate că teoretic toate reacțiile sînt reversibile, practic unele reacții pot decurge numai într-un singur sens, cu transformarea aproape totală a substanțelor inițiale. Putem vorbi de *reacții ireversibile* atunci cînd unul din produși părăsește sfera de reacție (ca precipitat, gaz sau un compus puțin disociat cum este de exemplu apa):

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2\uparrow$$

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

sau reacțiile sînt însoțite de efecte exoterme mari:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

Reacții simple și complexe. *Reacțiile simple* sînt acele reacții ce decurg într-un singur stadiu, pentru ele molecularitatea și ordinul de reacție coincid.

Scanned with OKEN Scanner

Reacțiile complexe pot fi:
— *reacții reversibile:*
— *reacții consecutive,* ce au loc de la produșii inițiali (A+B+...) la produșii finali (X+Y+...) printr-o succesiune de etape:

$$A + B + \ldots \rightarrow C + D + \ldots \ldots \rightarrow X + Y + \ldots$$

— *reacțiile conjugate* sînt formate dintr-o *reacție primară* (A+B) ce decurge spontan, iar concomitent cu ea poate apărea și o *reacție secundară* (A+C), care nu poate avea loc decît în același timp cu reacția principală (condiționată de aceasta):

$A + B \rightarrow X + \ldots$ Reacția principală

$A + C \rightarrow Y + \ldots$ Reacția secundară

5.4.1. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ VITEZA DE REACȚIE

În mod obișnuit, cînd se studiază influența diferiților factori asupra vitezei de reacție, se cercetează de fapt rolul acestora asupra vitezei specifice k.

Influența concentrației reactanților. *Viteza de reacție este proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților* (la temperatură constantă), deoarece ea este cu atît mai mare cu cît numărul de ciocniri între moleculele de reactanți, în unitatea de timp, este mai mare. Viteza de reacție va fi din ce în ce mai mică, deoarece concentrația reactanților scade în timp.

În continuare se va analiza influența concentrației reactanților pentru diferite tipuri de reacții în fază omogenă.

Reacții ireversibile de ordinul I de forma:

$$A \rightarrow \text{Produși}$$

Dacă inițial concentrația de reactant A (exprimată în moli) este a, iar cantitatea transformată pînă în momentul t este x, viteza de reacție în momentul t va fi:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \text{ sau } \frac{dx}{a-x} = k \cdot dt.$$

Prin integrare între limitele ce corespund momentului inițial ($t=0$ și concentrația a) și momentului considerat (t; concentrația $a-x$) se obține:

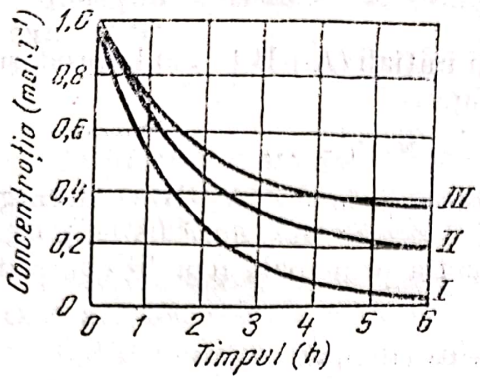
$$\int_{x=0}^{x} \frac{dx}{a-x} = k \int_{t=0}^{t} dt \qquad -\ln(a-x) = kt + C.$$

Constanta de integrare C se calculează pentru momentul inițial $t=0$ și $x=0$: $C = -\ln a$,
prin urmare:

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a,$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt.$$

Scanned with OKEN Scanner



5.2. Dependența concentrației reactanților de timp, la reacții de ordinul *I*, *II*, *III*.

Constanta de viteză k va fi dată de relația:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2{,}303}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}.$$

Întrucît raportul concentrațiilor $\frac{a}{a-x}$ este adimensional, k se exprimă în t^{-1}(h^{-1}, min^{-1}, s^{-1}). Deci, *viteza specifică k a reacțiilor de ordinul I nu depinde de concentrația reactanților ci numai de timp.*

Dependența concentrației de reactanți de timp, pentru reacțiile de ordinul *I* este redată în figura 5.2, printr-o curbă ce tinde asimptotic spre $c=0$. Avînd determinată curba pentru o anumită reacție, se obține grafic concentrația la orice moment t.

Dacă urmărim să determinăm cantitatea de substanță x descompusă pînă în momentul t, folosim ecuația:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \text{sau} \quad \ln \frac{a-x}{a} = -kt,$$

de unde rezultă:

$$\frac{a-x}{a} = e^{-kt} \quad \text{sau} \quad 1 - \frac{x}{a} = e^{-kt},$$

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

Reacții ireversibile de ordinul II, cele mai numeroase reacții chimice, sînt de forma:

$$A + B \rightarrow \text{Produși}$$

Dacă inițial cantitățile în moli sînt a și b, iar la timpul t, cantitatea reacționată este x, ecuația cinetică pentru viteza de reacție este: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$, sau dacă: $A = B = a$, $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$.

Procedînd la fel ca la reacțiile de ordinul *I*, se obține pentru constanta de viteză k următoarea relație:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = t^{-1} \cdot c^{-1} = 1 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Pentru reacțiile de ordinul III, discuția se duce în mod asemănător:

$$A + B + C \rightarrow \text{Produși.}$$

Concentrațiile inițiale fiind a, b, c, viteza de reacție la momentul t va fi:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x).$$

Scanned with OKEN Scanner

Procedînd ca mai sus, considerînd $a = b = c$ se poate obține relația constantei de viteză k (tabelul 5.3) ale cărei dimensiuni sînt:

$$k = t^{-1} \cdot c^{-2} = 1^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Tabelul 5.3

Viteza specifică de reacție

Ordinul de reacție	*Concentrația inițială*	*Ecuația diferențială*	*Viteză specifică*	*Unitățile de mărime pentru k*
I	a	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$	$t^{-1}(s^{-1})$
II	$a = b$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$t^{-1}c^{-1}(s^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l)$
II	$a \neq b$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$k = \frac{2{,}303}{t(a-b)} \cdot \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$t^{-1}c^{-1}(s^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l)$
III	$a = b = c$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$k = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]$	$t^{-1}c^{-2}(s^{-1} \cdot mol^{-2} \cdot l^2)$

Constanta de viteză sau viteza specifică este de fapt viteza unei reacții în cazul în care concentrațiile reactanților, sau produsul acestor concentrații este egal cu unitatea.

Prin urmare, dacă $A = B = C = 1$ mol/l,

$$v = -\frac{dc}{dt} = k,$$

unde $-\frac{dc}{dt}$ arată micșorarea concentrației de reactant în timp.

Reacțiile reversibile în fază omogenă prezintă o viteză de reacție egală cu diferența între viteza reacției directe (v_1, cu viteza specifică k_1) și viteza reacției inverse (v_2, cu viteza specifică k_2).

$$A + B + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} D + E + F$$

$$v_1 = k_1[A][B][C],$$

$$v_2 = k_2[D][E][F].$$

La echilibru, cele două viteze de reacție devin egale, astfel că:

$$k_1[A][B][C] = k_2[D][E][F].$$

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție. Din datele experimentale, s-a putut trage concluzia că *viteza unei reacții chimice crește cu ridicarea temperaturii*. De exemplu, ridicarea temperaturii cu 10°C, duce de cele mai multe ori la o creștere a vitezei de reacție cu un coeficient în jur de doi (viteza de

Scanned with OKEN Scanner

reacție se dublează). Explicația acestei influențe a temperaturii asupra vitezei de reacție a fost legată de creșterea numărului de ciocniri dintre molecule, odată cu ridicarea temperaturii. Dacă se notează cu k, constanta de viteză la o temperatură $t°$ și cu k_{1+10} constanta de viteză la o temperatură cu 10°C mai înaltă se poate defini coeficientul de temperatură, ca raportul k_{1+10}/k_1. Acest coeficient are de obicei valoarea 2.

Cunoscînd influența temperaturii asupra vitezei a numeroase reacții chimice Svante Arrhenius precizează printr-o relație matematică, dependența liniară între logaritmul constantei de viteză (k) și temperatura absolută (*grade* Kelvin) la care are loc reacția chimică:

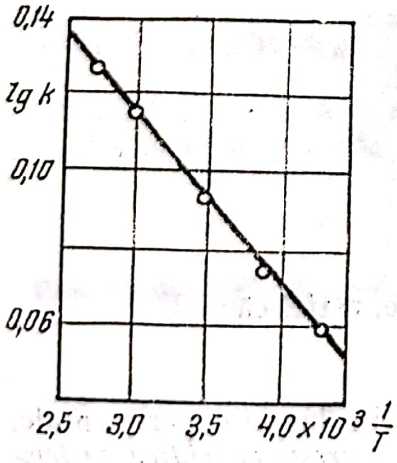
$$\ln k = a - \frac{b}{T},$$

unde a și b sînt constante determinate empiric.

Această creștere a constantei de viteză cu temperatura, se poate exprima printr-o funcție exponențială:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Ecuația lui Arrhenius (în forma exponențială) valabilă, pentru majoritatea reacțiilor chimice, cuprinde în afară de constanta universală a gazelor alte două constante A și E, cu anumite valori pentru o reacție chimică la o temperatură dată, unde A reprezintă factorul de frecvență (egal cu produsul între numărul de ciocniri între molecule Z și factorul de probabilitate P, număr de obicei subunitar, care exprimă numărul de ciocniri eficace din totalul de ciocniri), iar E — energia de activare — este surplusul de energie a moleculelor, care în timpul unui șoc bimolecular, face ca aceasta să fie o ciocnire eficace, capabilă să ducă la reacție chimică. Cu cît energia de activare este mai mare, cu atît surplusul de energie necesar activării moleculelor, pentru a putea reacționa, este mai mare și deci numărul de molecule capabile să reacționeze este mai mic.



5.3. Reprezentarea grafică a *ecuației lui* Arrhenius pentru o anumită reacție.

Prin logaritmarea expresiei exponențiale a *ecuației lui* Arrhenius, se obține ecuația unei drepte:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad \text{sau} \quad \lg k = \lg A - \frac{E}{2{,}303\ RT}.$$

În coordonate $\lg K : 1/T$, ordonata la origine este logaritmul factorului de frecvență A, iar energia de activare a reacției (E) se calculează din panta dreptei (fig. 5.3):

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{2{,}303\ R}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Energia de activare se mai poate calcula, dacă se determină constantele de viteză K_1 și K_2 la două temperaturi diferite T_1 și T_2:

$$\lg K_1 = \lg A - \frac{E}{2,303\ R} \cdot \frac{1}{T_1};\quad \lg K_2 = \lg A - \frac{E}{2,303\ R} \cdot \frac{1}{T_2},$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2,303\ R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{E}{2,303\ R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2},$$

de unde:

$$E = 2,303\ R \cdot \lg \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

O reacție chimică poate avea loc cînd particulele care reacționează sînt aduse atît de aproape unele de altele, încît densitatea lor electronică să poată fi redistribuită, astfel încît să apară noi legături chimice. Cu alte cuvinte, particulele care se ciocnesc, trebuie să posede suficientă energie, pentru a învinge forțele de repulsie (bariera energetică) ce se nasc între învelișurile de electroni.

Energia de activare reprezintă energia minimă necesară pentru a aduce reactanții din starea lor normală într-o stare de molecule activate sau complex activat (o stare de tranziție, în care particulele de reactivi pot duce la noi produși de reacție). Energia de activare este egală deci cu diferența între energia medie a moleculelor și energia maximă din starea de complex activat.

De exemplu, în cazul formării acidului iodhidric din elemente:

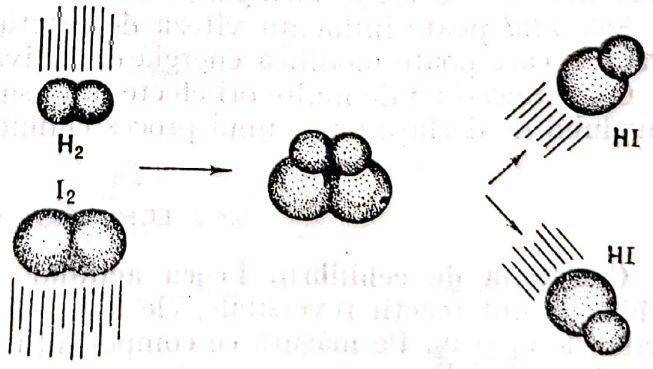
$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\ HI$$

se consideră că în stare de tranziție are loc ruperea simultană a legăturilor H—H și I—I, astfel că nu vor putea reacționa decît moleculele care au suficientă energie pentru a depăși bariera energetică proprie formării complexului activat H_2I_2 (fig. 5.4).

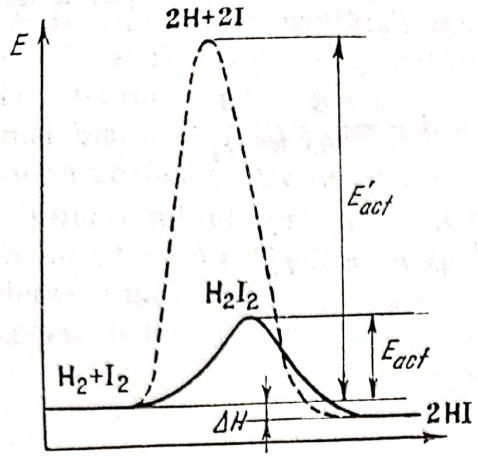
Apariția acestei stări de tranziție este demonstrată de faptul că energia de activare a reacției între hidrogen și iod ($E_{act} = 168$ kJ) este inferioară energiei de descompunere a moleculelor H_2 și I_2 în atomi ($E_{act} = 571$ kJ).

De fapt, orice reacție chimică poate fi imaginată ca o trecere de la o stare energetică inițială E_i la una finală E_f, trecere însoțită de un efect termic al reacției, ΔH. *Efectul termic al unei reacții* poate fi *pozitiv* sau *negativ*, respectiv pentru o reacție endotermă el este pozitiv $+\Delta H$ ca urmare a înglobării de energie în produșii de reacție, iar pentru o reacție exotermă efectul termic este negativ $-\Delta H$.

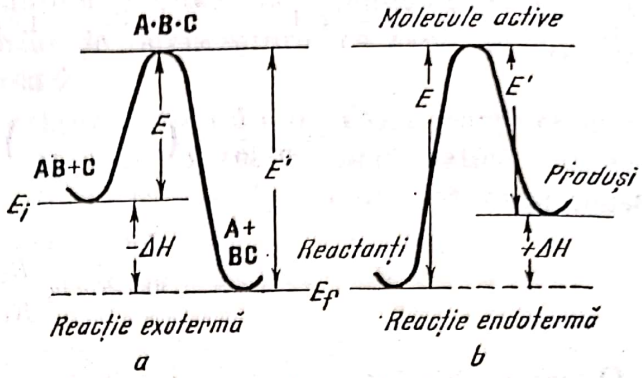
Astfel, în cazul discutat anterior, reacția de formare a acidului iodhidric este exotermă, iar cea de descompunere



5.4. Formarea acidului iodhidric.



5.5. Diagrama energetică a reacției $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$.



5.6. Schema energetică a reacțiilor: *a* – exoterme; *b* – endoterme.

a lui (reacție inversă) este endotermă (fig. 5.5):

$$2H_2(g) + I_2(g) = 2\ HI(g);\ \Delta H^0_{298} = -25{,}91\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$2HI(g) = H_2(g) + I_2(g);\ \Delta H^0_{298} = +25{,}91\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

Pentru o reacție generală AB+C→A+BC, trecerea barierei energetice se poate face numai prin activarea moleculelor (cu formare de complex activat A.B.C.), iar energia necesară este energia de activare E. În figura 5.6, *a* se ilustrează efectul termic pentru o reacție exotermă, pentru care energia inițială a sistemului este superioară celei finale ($E_i > E_f$), deci a avut loc o degajare de energie $-\Delta H$. În cazul unei reacții endoterme (fig. 5.6, *b*) o parte din energia de activare a reacției va rămîne înglobată în energia internă a produșilor. $\Delta H = E_f - E_i$; acest efect termic este pozitiv $+\Delta H$, deoarece $E_i < E_f$.

Schema din figura 5.6 ilustrează în același timp și caracterul reversibil al reacțiilor chimice, ele fiind exoterme într-un sens și endoterme în sens invers. Pe baza schemei energetice de mai sus, se poate da o explicație intuitivă și asupra dependenței vitezei de reacție de temperatură, ca o consecință a creșterii numărului de molecule active, energia lor inițială, E_i, fiind cu atît mai mare cu cît temperatura sistemului este mai ridicată. Este de asemenea evident că, cu cît energia de activare a unui proces este mai mică, cu atît și viteza sa va fi mai mare.

Influența altor factori asupra vitezei de reacție. *Presiunea* influențează viteza unei reacții chimice, iar această influență se manifestă în special pentru reacțiile care au loc în faza gazoasă.

Solventul poate influența viteza de reacție, ca urmare a procesului de solvatare, care poate modifica energia de activare și ordinul reacției respective.

Catalizatorii au de multe ori efecte atît asupra vitezei de reacție cît și asupra modului de desfășurare a unui proces chimic.

5.4.2. ECHILIBRUL CHIMIC

Constanta de echilibru. Legea acțiunii maselor. Cele mai multe reacții chimice sînt reacții reversibile, ele avînd loc simultan în ambele direcții, cu vitezele v_1 și v_2. Pe măsură ce componenții A și B reacționează conducînd la produșii C și D:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

viteza reacției directe v_1 (spre dreapta) începe să scadă, ca urmare a micșorării concentrației reactanților A și B. În același timp viteza reacției inverse v_2, începe să crească.

La un moment dat se ajunge la starea de echilibru chimic cînd numărul de molecule transformate devine egal în ambele sensuri, respectiv $v_1 = v_2$:

$$k_1[A][B] = k_2[C][D].$$

Prin separarea constantelor se ajunge la definirea constantei de echilibru K ca raport al constantelor de viteză pentru cele două reacții în echilibru:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}.$$

Această ecuație reprezintă *legea acțiunii maselor* (G ü l d b e r g și W a a g e) care pentru cazul general:

$$aA + bB + cC + \ldots \rightleftarrows lL + mM + nN + \ldots$$

exprimă *constanta de echilibru* prin relația generală:

$$K = \frac{[L]^l[M]^m[N]^n \ldots}{[A]^a[B]^b[C]^c \ldots}.$$

Legea acțiunii maselor arată că *în stare de echilibru, raportul între produsul concentrațiilor substanțelor rezultate din reacție și produsul concentrațiilor reactanților, fiecare concentrație ridicată la o putere egală cu coeficienții reacției stoechiometrică, reprezintă întotdeauna o constantă pentru o temperatură dată.*

Convențional, se pune la numărător produsul concentrațiilor produșilor de reacție, astfel încît deplasarea spre dreapta a stării de echilibru a reacției să fie exprimată prin valori mari ale lui K.

Atunci cînd reacțiile au loc în fază gazoasă, echilibrele chimice se pot exprima și funcție de presiunile parțiale ale gazelor. De exemplu, pentru reacția de formare a amoniacului:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

constanta de echilibru K_p se exprimă:

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}},$$

sau pentru cazul general:

$$K_p = \frac{p^l_L \cdot p^m_M \ldots}{p^a_A \cdot p^b_B \ldots}.$$

Între constanta de echilibru funcție de concentrații, K_c, și aceea funcție de presiuni parțiale K_p există relația:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n},$$

Scanned with OKEN Scanner

$\Delta n = (l+m+\ldots) - (a+b+\ldots)$, reprezentînd variația numărului de moli în urma reacției chimice, deci Δn reprezintă suma algebrică a tuturor coeficienților ecuației chimice, luînd cu plus coeficienții produșilor de reacție și cu minus pe cei ai reactanților.

Dacă $\Delta n = 0$, atunci $K_p = K_c$, prin urmare constanta de echilibru nu va fi influențată de presiunea gazelor.

Aceasta poate fi exemplificată prin reacția în fază gazoasă:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

constanta de echilibru va fi:

$$K_p = \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B}.$$

Știind că presiunile parțiale sînt egale cu presiunea totală P înmulțită cu fracțiile molare respective x, se deduce matematic relația constantei de echilibru, independentă de presiune:

$$K_p = \frac{p \cdot x_C \cdot p \cdot x_D}{p \cdot x_A \cdot p \cdot x_B} = \frac{x_C \cdot x_D}{x_A \cdot x_B}.$$

Un exemplu de reacție neafectată de modificări ale presiunii ($\Delta n = 0$) poate fi:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

Dacă prin reacție se schimbă numărul de moli:

$$A + B \rightleftarrows C + dD$$

$$K_p = \frac{p_C \cdot p_D^d}{p_A \cdot p_B} = \frac{p x_C \cdot p^d x_D^d}{p x_A \cdot p x_B} = \frac{x_C \cdot x_D^d}{x_A \cdot x_B} \cdot p^{d-1}.$$

Cu cît Δn este mai mare, cu atît reacția de la stînga la dreapta va fi defavorizată de presiuni mai mari.

De exemplu: obținerea gazului de sinteză este defavorizată de creșterea presiunii ($CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3\ H_2$), iar obținerea amoniacului ($N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$) este favorizată de presiuni de sute de atmosfere.

Echilibrele în sisteme eterogene sînt caracterizate prin relații ale constantelor de echilibru în formă mai simplă.

De exemplu, disociația termică a carbonatului de calciu:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

Considerînd că toate speciile moleculare sînt în echilibru cu vaporii lor și că fiecare are o anumită presiune parțială la o temperatură dată (egală cu tensiunea de vapori), legea acțiunii maselor se poate scrie sub forma:

$$K_p = \frac{p_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Presiunile parțiale ale CaO și $CaCO_3$ sînt constante, deci pot fi înglobate într-o constantă de echilibru K, ce depinde numai de presiunea parțială a componentei gazoase. Deci:

$$K = p_{CO_2}.$$

Presiunea va influența asupra stării de echilibru a sistemului, numai prin intermediul componentului gazos din sistem, expresia legii acțiunii maselor fiind scrisă numai funcție de presiunea parțială a acestuia.

Deplasarea echilibrelor chimice. Orice sistem în echilibru este influențat de următorii factori: *concentrația, presiunea* (mai ales la sisteme gazoase) și *temperatura.*

Principiul lui Le Châtelier cuprinde o formulare generală a *influenței diferiților factori asupra echilibrului chimic,* enunțîndu-se: *cînd se modifică una din condițiile care determină starea unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează în așa mod încît să diminueze modificarea, constrîngerea apărută.*

Influența concentrației poate fi urmărită pe următorul sistem în echilibru:

$$FeCl_3 + 3\ KSCN \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + 3\ KCl$$

Scriind legea acțiunii maselor, se poate urmări sensul în care are loc modificarea la adăugarea sau îndepărtarea unui component al sistemului, astfel încît constrîngerea apărută să fie diminuată.

$$K = \frac{[Fe(SCN)_3][KCl]^3}{[FeCl_3][KSCN]^3}.$$

La o temperatură dată valoarea constantei de echilibru K nu se modifică; acționînd prin mărirea concentrațiilor de $FeCl_3$ sau KSCN echilibrul se deplasează spre dreapta, prin combinarea acestora. Dacă mărim concentrațiile produșilor de reacție, de exemplu prin adăugarea de KCl, reacția are loc cu descompunerea complexului roșu $Fe(SCN)_3$, deci echilibrul se deplasează spre stînga, astfel încît K să rămînă constant.

Atunci cînd din reacții rezultă precipitate, gaze sau electroliți slabi, practic nedisociați, aceștia fiind scoși din sistemul în echilibru, reacțiile devin ireversibile.

Influența presiunii se manifestă în sistemele în care au loc variații de volum:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

$$CH_4 + H_2O(g) \rightleftarrows CO + 3H_2$$

În primul exemplu, *sinteza amoniacului va fi favorizată de presiuni ridicate,* deplasarea echilibrului spre dreapta, cu micșorare de volum (4 volume→2 volume), duce la anularea efectului exterior de mărire a presiunii. Invers, obținerea gazului de sinteză este favorizată de micșorarea presiunii, reacția avînd loc cu mărire de volum.

Influența temperaturii se manifestă diferit în reacțiile endoterme și exoterme. Cum reacțiile reversibile sînt endoterme într-un sens și exoterme în sens invers:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\ HI;\quad \Delta H^0_{298} = \mp 25{,}91\ kJ \cdot mol^{-1},$$

Scanned with OKEN Scanner

este evident că scăderea temperaturii va determina deplasarea echilibrului în sensul perfectării reacției exoterme (obținere HI), iar creșterea temperaturii va favoriza reacția endotermă (de descompunere a HI), diminuarea modificării exterioare făcîndu-se în ultimul caz prin absorbție de căldură.

5.4.3. MECANISME ALE REACȚIILOR CHIMICE

Legat de proprietățile reactanților și de condițiile de interacție, *reacțiile elementare pot avea loc între atomi, molecule, radicali sau ioni.* Prin urmare, funcție de mecanismul ce are loc, se disting *reacții simple, ionice și radicalice.*

Reacțiile simple sînt considerate că au loc direct între molecule, cu caracter saturat din punct de vedere al valenței:

$$H_2 + I_2 = 2\ HI$$

ele necesitînd energii de activare înalte (150—450 kJ/mol).

Reacțiile ionice, mult mai des întîlnite au loc prin schimbarea de ioni, astfel că energiile de activare sînt mici (0—80 kJ/mol).

Reacțiile radicalice necesită formarea intermediară de atomi și radicali liberi. Radicalii liberi sînt particule cu valențe nesaturate care pot fi priviți ca fragmente de molecule obținute prin ruperea unei legături covalente cum sînt: $\cdot\ddot{O}:H$ (fragment de H_2O), $H:\dot{N}:H$ (fragment de NH_3), avînd un orbital ocupat de un singur electron. Atomii liberi se obțin tot prin ruperea de legături covalente, fiecare atom păstrînd unul din electronii participanți la legătură:

$$:\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \rightleftarrows 2:\ddot{Cl}\cdot$$

Atomii sau radicalii liberi au o reactivitate foarte mare (sînt instabili), energiile de activare ale acestor reacții fiind foarte mici (0—40 kJ/mol); ei pot fi formați prin descompunerea unor substanțe prin acțiunea căldurii, luminii, radiațiile nucleare, descărcări electrice, transformări chimice diverse etc. Prin ciocnirea acestor atomi sau radicali liberi (grupe de atomi) între ei, cu pereții sau cu alte molecule, energia înmagazinată la formarea lor este transferată și se realizează noi legături, noi compuși chimici.

Reacțiile radicalice apar de obicei ca *reacții în lanț,* pentru care activarea primară (ca atomi sau radicali liberi) conduce la transformarea unei cantități mari de substanță inițială. Să considerăm de exemplu interacția clorului și hidrogenului, cu formare de acid clorhidric:

$$H_2 + Cl_2 = 2\ HCl$$

Se știe că la temperatura ordinară și la întuneric amestecul echimolecular de hidrogen și clor practic nu reacționează. Încălzind amestecul de gaze, sau iluminînd cu lumină bogată în radiații ultraviolete, reacția va avea loc cu explozie. Cercetările au arătat că cinetica acestor reacții este deosebită, avînd loc o succesiune de procese elementare. Aceasta se încadrează în cele trei etape distincte, caracteristice reacțiilor în lanț: *reacția de inițiere* sau *activare, propagarea lanțului, reacția de oprire sau întreruperea lanțului.*

Scanned with OKEN Scanner

Reacția de inițiere, ca urmare a absorbției de către molecula de clor a unei cuante de energie, $h\nu$, din radiațiile ultraviolete (sau ca rezultat al încălzirii), are ca rezultat disocierea în radicali liberi (atomi de clor):

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl\cdot$$

Prin absorbție de energie are loc disocierea moleculei de clor, entalpia de disociere ΔH fiind de 249,9 kJ/mol, inferioară energiei de disociere a moleculei de hidrogen ($\Delta H = 432{,}9$ kJ/mol).

Odată inițiat lanțul, prin formarea de atomi liberi ·Cl începe etapa a doua de propagare a lanțului. Atomul liber Cl· reacționează cu o moleculă de hidrogen, formînd HCl și un atom liber ·H, care poate reacționa în continuare cu o moleculă de clor, avînd loc un lanț succesiv de procese elementare, reprezentate prin următoarea schemă:

$$Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$$

$$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$$

Lungimea acestui lanț de procese elementare atinge sute de mii de verigi. Astfel, cînd un amestec de hidrogen și clor este iluminat, se formează aproximativ 10^5 molecule de HCl pentru fiecare cuantă de lumină absorbită. Reacția în lanț continuă pînă ce doi radicali se ciocnesc, cu formarea de molecule stabile, excesul de energie fiind cedat pereților vasului de reacție.

Reacțiile de întrerupere a lanțului pot fi:

$$H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2; \quad Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2; \quad H\cdot + Cl\cdot \rightarrow HCl$$

Faptul că dezactivarea are loc cu preluarea energiei de către pereții vasului este demonstrată de dependența dintre randamentul reacției în lanț și forma vasului.

Reacția de formare a apei din substanțe simple (H_2+O_2) are, de asemenea, caracter înlănțuit, fiind inițiată, prin reacția între moleculele saturate de hidrogen și oxigen, sub acțiunea căldurii, a descărcărilor electrice, a radiațiilor cu lungimi de undă mici etc.

Reacția de inițiere va fi:

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2\ HO\cdot$$

Radicalii liberi ·HO reacționează cu molecule de hidrogen, formînd apă și un radical ·H, care în continuare reacționează cu molecule de oxigen, conducînd la doi radicali (HO· și ·O). Radicalul ·O format interacționează cu o moleculă H_2 formînd, de asemenea, doi radicali (HO· și ·H).

Reacțiile de propagare a lanțului pot fi scrise:

$$HO\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$$

$$H\cdot + O_2 \rightarrow HO\cdot + O\cdot$$

$$O\cdot + H_2 \rightarrow HO\cdot + H\cdot$$

Spre deosebire de sinteza acidului clorhidric, *formarea apei* se produce cu ramificarea lanțului (reacții ramificate). Dintr-un radical H· sau ·O· se produc

Scanned with OKEN Scanner

doi radicali, astfel că numărul de particule active crește progresiv, putîndu-se ajunge la explozie.

Reacțiile de ardere sînt tot reacții în lanț, vitezele de ardere fiind cu atît mai mari cu cît mediul combustibil este mai bogat în oxigen.

Atunci cînd proporția între reactanți (aer sau oxigen în amestec cu hidrogen, metan, acetilenă) se află în anumite limite, arderea devine instantanee și se numește *explozie*. În această situație viteza de ardere a amestecului combustibil crește de la valori de ordinul m/s la valori de 1—4 km/s, cînd are loc fenomenul de detonație. Domeniul de aprindere și de explozie pentru cîteva gaze combustibile în aer, la presiune normală, se situează în următoarele limite volumetrice: hidrogenul între 4 și 79%; metanul între 5 și 15%; acetilena între 2 și 82% etc.

Fenomenele ce au loc în procesul de ardere au fost explicate prin teoria cinetică a reacțiilor înlănțuite. Reacția de oxidare se manifestă ca o ardere liniștită cînd numărul reacțiilor de inițiere a lanțului este egal cu numărul reacțiilor de întrerupere; în cazul exploziilor numărul reacțiilor de inițiere depășește cu mult numărul reacțiilor de întrerupere de lanț.

Aceste procese trebuie bine cunoscute, menținerea amestecurilor gazoase în limitele de ardere sau explozie fiind necesare în termotehnică, la motoarele cu explozie, la sudura autogenă etc. În alte cazuri se impune evitarea formării amestecurilor explozive, ca de exemplu în transportul și depozitarea țițeiului sau gazelor, pentru tehnica securității în întreprinderi, în exploatări miniere și chiar în camerele de locuit.

5.4.4. REACȚII CATALITICE. CATALIZATORI

Majoritatea reacțiilor chimice, ca și o serie de procese tehnologice (fabricarea NH_3, H_2SO_4, HNO_3, cracarea fracțiilor grele din țiței etc.) folosesc cantități mici de substanțe străine care măresc viteza de reacție sau chiar determină sensul unei reacții.

Catalizatorii sînt substanțe care adăugate în cantitate mică modifică viteza unei reacții chimice (reacție termodinamic posibilă și în absența catalizatorului).

Catalizatorii au o acțiune selectivă, determinînd în unele cazuri chiar sensul transformării chimice, de unde se trage concluzia că ei intervin chimic în reacție. De exemplu, reacția de deshidratare a alcoolului etilic poate duce la etenă sau la eter etilic, funcție de catalizatorii folosiți. În prezență de Al_2O_3 sau SiO_2, reacția predominantă conduce la formarea de etilenă, iar folosind drept catalizator H_2SO_4 sau H_3PO_4 reacția cu viteză mai mare este cea de formare a eterului.

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3,\ SiO_2} C_2H_4 + H_2O$$

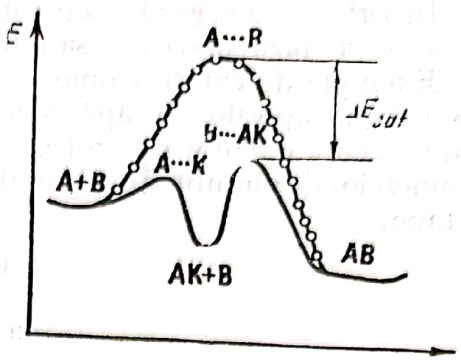
$$2C_2H_5OH \xrightarrow{H_3PO_4,H_2SO_4} (C_2H_5)_2O + H_2O$$

Prin măsurarea vitezelor de reacție, în prezența și în absența catalizatorilor, calculîndu-se energia de activare a proceselor, s-a ajuns la concluzia: *catalizatorii acționează cinetic, modificînd mecanismul proceselor chimice și prin aceasta micșorînd energia de activare a reacției chimice. Catalizatorii* sînt deci substanțe care *schimbă viteza de reacție.* prin participarea la reacții chimice intermediare cu componenții reacției: recuperarea lor are loc după fiecare ciclu de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Schimbarea vitezei reacției catalizate se explică prin scăderea energiei de activare a etapelor sale intermediare. Să presupunem pentru exemplificare că substanțele A și B pot forma un compus AB:

$$A + B \rightarrow A....B \rightarrow AB$$
Complex activat



5.7. Diagrama energetică a unei reacții în absența (o-o-o) și în prezența (———) catalizatorului.

Datorită energiei de activare înaltă, starea de complex activat nu se poate realiza, astfel încît reacția se produce cu viteză foarte mică (practic zero). Dacă considerăm că există o substanță K (catalizatorul), care poate reacționa ușor cu A, pentru a forma compusul AK (energia de activare este joasă, interacția între A și K fiind de natură diferită celei între A și B):

$$A + K \rightarrow A...K \rightarrow AK$$
Complex activat

Dacă compusul AK reacționează ușor cu B se obține:

$$B + AK \rightarrow B....AK \rightarrow AB + K$$
Complex activat

Însumînd aceste ecuații, se observă că substanța folosită drept catalizator rămîne neschimbată în reacție:

$$A + B = AB$$

Diagrama energetică a reacției în absența și în prezența catalizatorului este arătată în figura 5.7.

Deoarece în expresia constantei vitezei de reacție, energia de activare apare la exponent cu semnul minus:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

este evident că o reducere a sa accelerează mult viteza de reacție.

În unele reacții, catalizatorul acționează ca donor de radicali liberi, reacția căpătînd un mecanism în lanț.

Astfel, oxidarea CO prin oxigen: $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ este catalizată de prezența vaporilor de apă, ca urmare a dezvoltării lanțurilor datorită radicalilor liberi HO· și H·

$$HO\cdot + CO = CO_2 + H\cdot$$

$$H\cdot + O_2 = HO\cdot + O\cdot$$

$$CO + O\cdot = CO_2$$

Sistemele catalitice se clasifică în *sisteme omogene și eterogene*, funcție de starea de agregare a catalizatorului și a reactanților.

Scanned with OKEN Scanner

În *cataliza omogenă, catalizatorul și substanțele* care reacționează *formează o singură* fază (gazoasă sau lichidă).

Exemple de cataliză omogenă sînt: oxidarea CO la CO_2 în fază gazoasă în prezența vaporilor de apă, sau oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf, în prezența oxizilor de azot drept catalizator (la obținerea H_2SO_4 prin metoda camerelor de plumb). În ultimul caz, reacția de oxidare are loc în următoarele etape:

$$O_2 + 2NO = 2\ NO_2$$

$$NO_2 + SO_2 = SO_3 + NO$$

Mecanismul reacției catalitice, ce are loc cu viteză apreciabilă, se explică prin formarea unor compuși intermediari între reactanți și catalizator. Astfel, la obținerea trioxidului de sulf (C) reactanții, oxigen (A) și dioxid de sulf (B), pot reacționa cu viteză mică, conform reacției:

$$A + B = C$$

În prezența catalizatorului K(NO), oxigenul va forma cu acesta un produs intermediar $AK(NO_2)$, care împreună cu B va reacționa rapid, cu regenerarea catalizatorului și formarea produsului final $C(SO_3)$—Reacțiile care ilustrează acest mecanism vor fi:

$$A + K \rightarrow AK \text{ și } AK + B \rightarrow C + K$$

Cataliza eterogenă se caracterizează prin *existența suprafețelor de separație* în sistemul respectiv, catalizatorul și substanțele care reacționează aparținînd unor faze diferite. De obicei, catalizatorul este solid, iar reactanții sînt în fază gazoasă sau lichidă. Exemplu: sinteza amoniacului din azot și hidrogen, folosește catalizatorul format din 96—97% oxizi de fier, 2% Al_2O_3, 1% K_2O și 1% CaO, MgO sau SiO_2.

Reacțiile catalitice au loc în stratul superficial al catalizatorului, procesul complex ce are loc decurgînd în mai multe etape:

1) Adsorbția moleculelor de reactanți pe suprafața catalizatorului, prin realizarea unor legături chimice între moleculele de reactant și catalizator (*chemosorbție*). Prin adsorbție are loc o deformare și o labilizare a legăturilor între atomii moleculelor reactante.

2) Reacția chimică propriu-zisă, cu formarea de produși intermediari nestabili cu catalizatorul, aceasta ducînd la micșorarea energiei de activare a reacției.

3) Desorbția produșilor de reacție, cu eliberarea suprafeței catalizatorului pentru un nou ciclu. Desorbția are loc rapid, astfel încît o cantitate mică de catalizator poate transforma o cantitate mare de reactanți.

O importanță deosebită o are *mărimea suprafeței catalizatorului* și în același timp *natura acestei suprafețe*. Nu toată suprafața catalizatorului posedă o activitate uniformă, ci există puncte (vîrfuri și muchii ale cristalelor, pori, diverse neregularități), în care este concentrată activitatea catalizatorului, numite *centre active*.

Pentru a avea un număr cît mai mare de centri activi pe suprafața catalizatorului, se folosesc unele adaosuri la catalizator, sau se folosesc *suporturi pentru catalizator*, adică substanțe cu suprafață mare pe care se depune catalizatorul în formă fin divizată.

Scanned with OKEN Scanner

6.

SOLUȚII

Se numește *soluție*, un sistem omogen format prin amestecarea a doi sau mai mulți componenți, formînd o singură fază. Potrivit acestei definiții pot exista *soluții gazoase, lichide și solide.*

La o soluție se distinge *dizolvantul (solventul)* și *substanța dizolvată (solutul)*. Solventul este substanța care se găsește în cantitate mai mare și care nu-și schimbă starea de agregare la formarea soluțiilor. Solutul se repartizează în masa de solvent sub formă de molecule sau ioni, diametrul particulelor fiind de cel mult 1 mμ.

Soluțiile sînt clasificate după mai multe criterii:

— în funcție de *numărul de componenți*, se cunosc *soluții binare, ternare* etc.;

— după *starea de agregare*, soluțiile pot fi *lichide, solide* și *amestecuri gazoase.*

Soluțiile lichide de care ne vom ocupa, pot fi:

— *soluții de gaz în lichid* (HCl, H_2S sau CO_2 în H_2O);

— *soluții de lichid în lichid* (H_2SO_4 sau C_2H_5OH în H_2O, solventul fiind considerat lichidul în cantitate mai mare);

— *soluții de solid în lichid* (diverse săruri în apă).

Solubilitatea gazelor, lichidelor sau solidelor în lichide depinde de mai mulți factori.

Natura solventului și a solutului, funcție de interacțiile ce pot apărea între ei, în procesul de solvare. În general se știe că o substanță se dizolvă în acei dizolvanți care au o structură chimică asemănătoare (regula înrudirii chimice). De exemplu, hidrocarburile se dizolvă în alte hidrocarburi, substanțele care posedă grupa —OH se dizolvă în apă, acizii organici superiori se dizolvă în CH_3COOH etc.

Regula Nernst-Thomson ia în considerare *constanta dielectrică* a dizolvantului. Constanta dielectrică ε, este o mărime caracteristică a fiecărei substanțe și reprezintă raportul $\varepsilon = \frac{E_0}{E}$ între intensitatea cîmpului electric dintre plăcile unui condensator electric încărcat, cînd între plăci există vid, E_0, sau substanța de cercetat, E. Intensitatea cîmpului, E scade în cazul moleculelor covalente, care sînt rele conducătoare de electricitate, adică izolatoare sau dielectrice. Substanțele cu rețea ionică se dizolvă în solvenți cu constantă dielectrică mare, de pildă apa ($\varepsilon = 80{,}30$). Substanțele cu rețea moleculară, care au în nodurile rețelei molecule polare, se dizolvă în solvenți cu constantă dielectrică medie (20—30), cum sînt alcoolii (CH_3OH, $\varepsilon = 32{,}40$; C_2H_5OH, $\varepsilon = 25{,}80$).

Substanțele cu rețea moleculară, avînd molecule nepolare, se dizolvă în dizolvanți cu constantă dielectrică mică (C_6H_6, $\varepsilon = 2{,}28$; Toluen $C_6H_5 - CH_3$, $\varepsilon = 2{,}32$; Fenol $C_6H_5—OH$, $\varepsilon = 3{,}04$).

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura influențează procesul de dizolvare, în sensul că mărirea temperaturii va duce în general la o mărire a solubilității solidelor și lichidelor în solvenți lichizi, dar va micșora solubilitatea gazelor.

Presiunea are o influență mai mică asupra solubilității. Se poate vorbi de o influență a presiunii la soluțiile de gaz în lichid, pentru care mărirea presiunii gazului, va conduce la creșterea solubilității lui.

Solubilitatea substanțelor, exprimată prin *coeficientul de solubilitate, s*, reprezintă cantitatea de substanță (în grame) care se dizolvă în 100 g dizolvant. După coeficientul de solubilitate, substanțele se consideră *ușor solubile* cînd $s > 1$, *greu solubile* cînd solubilitatea este cuprinsă între 1 și 0,01 și practic *insolubile* cînd $s < 0{,}01$.

Concentrația soluțiilor, reprezintă raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată și cantitatea de dizolvant, și se poate exprima în *procente, molaritate, molalitate, normalitate, titrul soluției, fracții molare.*

— *Concentrația procentuală* se exprimă prin numărul de grame din substanța conținută în 100 g soluție. De exemplu, o soluție de NaCl 5% conține 5 g NaCl și 95 g H_2O. Cînd dizolvantul este apa, aceasta se poate măsura în ml (știind că 1 ml apă = 1 g apă la 4°C) eroarea la temperatura ordinară este neglijabilă.

— *Concentrația exprimată prin molaritatea soluției* reprezintă numărul de moli (molecule gram) de substanță conținuți în 1 000 ml soluție. Soluția dublu molară (2 *m*) conține doi moli de substanță într-un litru de soluție, iar o soluție decimolară (0,1 *m*) conține a zecea parte dintr-un mol într-un litru de soluție.

— *Concentrația exprimată prin molalitatea soluției* arată numărul de moli conținuți în 1 000 g solvent.

— *Concentrația exprimată prin normalitatea soluției* arată numărul de echivalenți-gram de substanță în 1 000 ml de soluție. O soluție normală (1 *n*) de H_2SO_4 conține 49 g H_2SO_4 într-un litru de soluție. Se folosesc soluții 1 *n*, 2 *n*, 3 *n*...0,1 *n*, 0,2 *n*...0,01 *n* etc.

Această exprimare a concentrației este foarte comodă în practica de laborator, întrucît volume egale din soluții diferite cu aceeași normalitate sînt echivalente, adică conțin același număr de echivalenți gram.

— *Concentrația exprimată prin titrul soluției,* arată numărul de grame de substanță dizolvate într-un mililitru de soluție.

— *Concentrația exprimată în fracții molare,* arată numărul de moli de substanță dizolvată n_2 raportată la numărul total de moli de substanță, n_2, și de solvent, n_1:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ sau } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

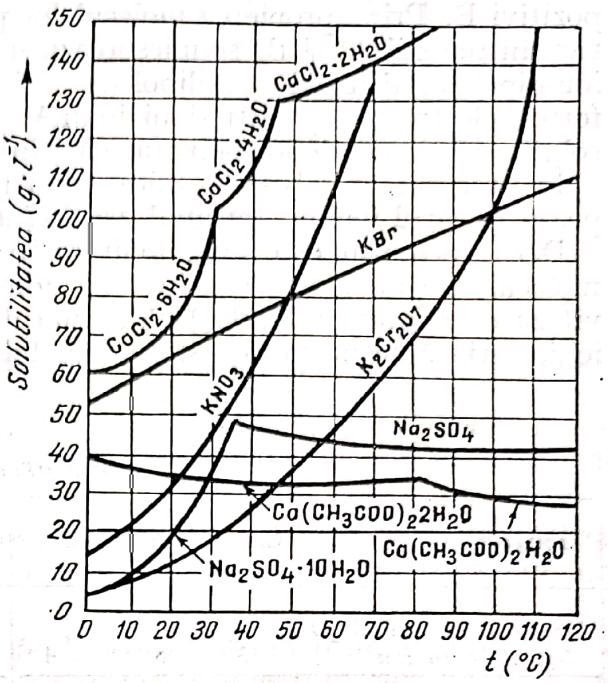
Suma fracțiilor molare ale tuturor componentelor unei soluții este egală cu unitatea $(x_1 + x_2 = 1)$.

Concentrația soluțiilor se determină de multe ori cu ajutorul unei proprietăți fizice, cum este densitatea, sau prin analiză chimică. Pentru multe soluții de substanțe uzuale s-au întocmit tabele, care redau variația densității în funcție de concentrație (HCl, H_2SO_4, HNO_3, NaOH, Na_2CO_3 etc.).

Scanned with OKEN Scanner

6.1. SOLUȚII DE SUBSTANȚE SOLIDE ÎN LICHIDE

La *dizolvarea substanțelor solide într-un dizolvant lichid*, pe măsură ce concentrația soluției crește, solubilitatea se micșorează și tinde spre zero cînd soluția se apropie de saturare. S-a amintit anterior că unul din factorii care influențează solubilitatea substanțelor este temperatura. Curbele de solubilitate ale unor substanțe solide în funcție de temperatură (obținute prin determinarea solubilității la diferite temperaturi) arată că în general *solubilitatea crește cu temperatura*. La un număr mic de substanțe solide $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$ etc., solubilitatea variază invers cu temperatura. În cazul clorurii de sodiu, solubilitatea este aproape independentă de creșterea temperaturii (fig. 6.1).



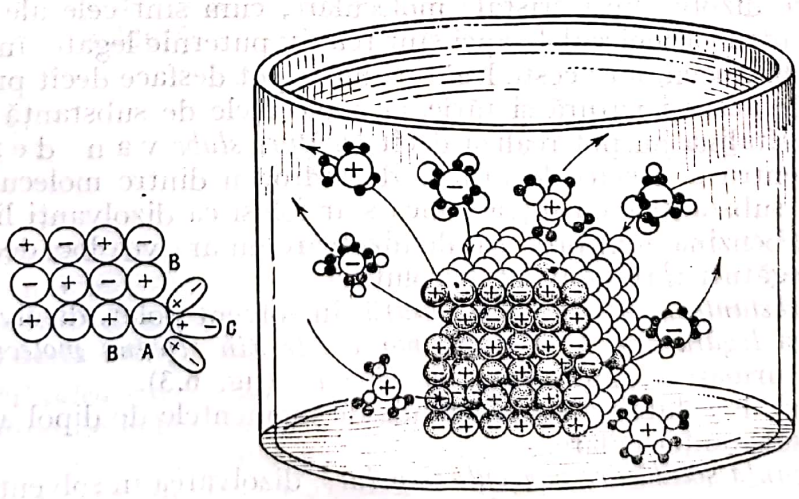
6.1. Curbele de solubilitate ale unor săruri în apă.

Solubilitatea depinde însă în principal de *natura polară sau nepolară a dizolvantului* și de *natura legăturilor* între particulele solidului (electrovalență, covalență, *forțe* van der Waals).

Pentru a înțelege mecanismul după care se produce dizolvarea, să presupunem că dizolvantul este apa, puternic polară ($\mu = 1{,}84$ D), iar substanța care se dizolvă este un solid cristalizat în rețea ionică, moleculară sau atomică.

6.1.1. PROCESUL DE DIZOLVARE ÎN CAZUL SUBSTANȚELOR CRISTALIZATE

Dacă admitem că *substanța are o rețea ionică* de tipul NaCl (fig. 6.2), ionul negativ A este menținut în rețea prin forțe electrostatice, exercitate de ionii



6.2. Dizolvarea unei substanțe cu rețea ionică într-un dizolvant polar.

Scanned with OKEN Scanner

pozitivi B. Prin apropierea moleculelor polare de dizolvant C, forțele de legătură între ionii A^- și B^+ se micșorează și apar legături noi între A și C de tipul ion-dipol. Cînd forțele ion-dipol (A^-—C sau B^+—C) devin mai puternice decît forțele electrostatice dintre ioni, ionii A^- și B^+ se desprind din cristal și intră în soluție sub formă de ion solvatat (sau în cazul apei hidratat).

În procesul de solvatare (hidratare) moleculele dizolvanților polari se grupează în jurul ionilor, formînd *asocieri ale moleculelor de solvent și solut.*

Dacă solventul este apa, ionii se înconjoară în procesul de hidratare de molecule de apă, atrase prin forțe ion-dipol. S-a stabilit experimental (din viteza de migrare a ionilor) că numărul de molecule de apă legate de diferiți ioni, variază cu natura acestora (tabelul 6.1).

Tabelul 6.1

Hidratarea ionilor

Ionul	Li^+,	Na^+,	K^+	Mg^{2+},	Ca^{2+},	Sr^{2+},	Ba^{2+}	Cl^-,	Br^-,	I^-
Nr. de molecule de H_2O *legate de un ion*	13	8	4	14	10	8	4	3	2	3
Energiile de hidratare kcal/ion-gram	—140	—115	—94	—488	—407	—383	—345	—64	—57	—48

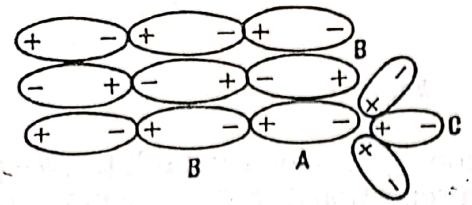
După cum se vede, cationii sînt cu atît mai puternic hidratați și au energii de hidratare cu atît mai mari, cu cît raza lor este mai mică și sarcina electrică mai mare. De exemplu, ionul Li^+ dezvoltă în imediata sa vecinătate (din cauza volumului său mic) un cîmp electrostatic mai puternic decît ionii Na^+, K^+ cu volum mai mare și în consecință va atrage un număr mai mare de molecule de apă. Anionii sînt de obicei mult mai puțin hidratați decît cationii.

Considerațiile de mai sus, conduc la concluzia că *în procesul de dizolvare între dizolvant și substanța dizolvată se stabilesc, în procesul de solvatare, noi legături de tip ion-dipol.* Dizolvarea nu poate avea loc decît dacă forțele electrostatice din rețea vor fi compensate prin forțe de solvatare echivalente. Astfel, apa dizolvă greu unii compuși ionici, ca iodura sau clorura de argint, deoarece în cazul acestora forțele de rețea sînt mai puternice decît forțele de hidratare. Apa nu poate dizolva însă cristale moleculare, cum sînt cele ale parafinei și naftalinei, pentru că moleculele apei sînt relativ puternic legate între ele prin legăturile de hidrogen, iar aceste legături nu se pot desface decît prin formarea de legături de aceeași natură și tărie, cu moleculele de substanță solidă. Dar parafina și naftalina nu pot realiza decît *legături slabe* van der Waals, prea slabe pentru a desface legăturile de hidrogen dintre moleculele de apă. Dacă pentru substanțele cu rețea ionică s-ar folosi ca dizolvanți lichide nepolare (benzen, benzină etc.) procesul de dizolvare nu ar avea loc, deoarece nu se pot stabili legături între solvent și solut.

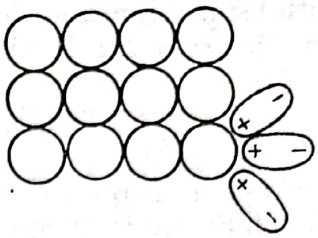
În *cazul substanțelor cu rețea moleculară*, în solvent polar, dizolvarea are loc prin formarea *legăturilor* A—C *între moleculele din rețeaua moleculară polară și solvent,* ca urmare a unui proces de *solvatare* (fig. 6.3).

Coeficientul de solubilitate va depinde de momentele de dipol ale dizolvantului și ale substanței polare.

Dacă *substanța solidă are molecule nepolare,* dizolvarea în solvenți polari este neînsemnată, deoarece între moleculele lor nu se stabilesc forțe de atracție care să depășească tăria legăturilor din cristal. Se va dizolva numai o cantitate



6.3. Dizolvarea unei substanțe cu rețea moleculară.



6.4. Dizolvarea unei substanțe nepolare într-un dizolvant polar.

foarte mică de substanță solidă ca urmare a polarității induse, provocată de moleculele polare ale dizolvantului (fig. 6.4). O *substanță nepolară* se poate dizolva și *într-un dizolvant nepolar* (CS_2, C_6H_6) dar în acest caz solvatarea nu are loc, dizolvarea fiind un proces mecanic, un fenomen pur fizic de amestecare.

În *cazul substanțelor cristalizate în rețea atomică*, nu se produce solubilizarea substanței, deoarece în interacțiunea cu dizolvantul, legăturile covalente puternice nu pot fi distruse.

În concluzie, *natura procesului de dizolvare* este în primul rînd o *interacție cu moleculele de solvent în procesul de solvatare și numai în parte un proces fizic, mecanic sau în cazuri speciale* o urmare a unei *reacții chimice* (dizolvarea CO_2 în apă).

În sprijinul teoriei expuse asupra mecanismului de dizolvare, vin efectele termice ce apar ca urmare a interacției dintre dizolvant și substanța dizolvată. Dacă dizolvarea ar fi numai un fenomen pur fizic, ea ar trebui să se producă cu absorbție de căldură q_1 ca urmare a lucrului consumat pentru desprinderea particulelor din cristal. În realitate, în majoritatea cazurilor *dizolvarea este un proces exoterm*, datorită căldurii degajată la solvatare, q_2, căldură ce întrece absorbția de căldură, q_1.

Efectul termic, Q, la dizolvare va fi: $Q = q_1 - q_2$ în care căldurile absorbite se trec cu semnul plus, iar cele degajate cu semnul minus.

Căldura de hidratare reprezintă cantitatea de căldură care se degajă la formarea ionilor hidratați, din ioni în stare gazoasă și molecule de apă. Ea crește cu sarcina ionului și variază invers proporțional cu volumul ionic. Valorile au semnul minus, deoarece hidratarea, (sau în general solvatarea), au loc cu degajare de căldură.

6.2. SOLUȚII DE GAZE ÎN LICHIDE

La contactul între o substanță gazoasă și un solvent, moleculele de gaz se dizolvă în lichid, pînă ce se obține o soluție saturată, în care există un echilibru dinamic între gaz și lichid (numărul de molecule de gaz care se dizolvă devine egal cu acela care părăsește lichidul).

Solubilitatea gazelor se exprimă în volume de gaz dizolvate într-un volum determinat de lichid. Dacă volumul de dizolvant se ia egal cu 1 litru, volumul gazului dizolvat V_0 (redus la 0°C și 1 atmosferă) se numește *coeficientul de absorbție* α al gazului ($\alpha = V_0$ litri gaz/1 l solvent). *Solubilitatea gazelor în lichide depinde de presiune.* Proporționalitatea între solubilitatea gazelor (în moli

Scanned with OKEN Scanner

gaz/l soluție) și presiunea lor (deasupra soluției) este dată pentru o temperatură constantă, de *legea lui* H e n r y:

$$C = kp,$$

unde: C este concentrația gazului dizolvat, în moli gaz/l soluție; p—presiunea gazului la echilibru; k constanta de proporționalitate, ce depinde de natura gazului și a solventului și de temperatură.

Legea lui H e n r y se verifică însă numai pentru concentrații mici de gaze în soluție.

Un *alt factor care determină solubilitatea gazelor* este *temperatura*. La o presiune dată, solubilitatea gazelor scade cu creșterea temperaturii. La temperaturi ridicate, apropiate de punctul de fierbere al dizolvantului, majoritatea gazelor sînt eliminate din soluție.

Atunci cînd într-un lichid se dizolvă mai multe gaze aflate în amestec, fiecare component al amestecului (A, B, C) se comportă ca și cînd ar fi singuri în volumul respectiv și la o presiune egală cu presiunea sa parțială. Volumul de gaz dizolvat dintr-un amestec (de exemplu volumul de gaz A) este egal cu produsul dintre coeficientul de absorbție al componentului respectiv α_A și presiunea sa parțială, p_A.

$$V_A = \alpha_A \cdot p_A.$$

Volumul total de gaze dizolvate va fi:

$$V_i = \alpha_A p_A + \alpha_B p_B + \ldots = \Sigma \alpha_i p_i.$$

Rezultă, că, amestecul de gaze dizolvate într-un solvent poate avea o compoziție diferită față de compoziția gazelor în echilibru cu soluția. Astfel se explică faptul că aerul dizolvat în apă este mai bogat în oxigen față de aerul atmosferic, deoarece coeficientul de absorbție al oxigenului în apă la 20°C și o atmosferă este mai mare decît cel corespunzător azotului.

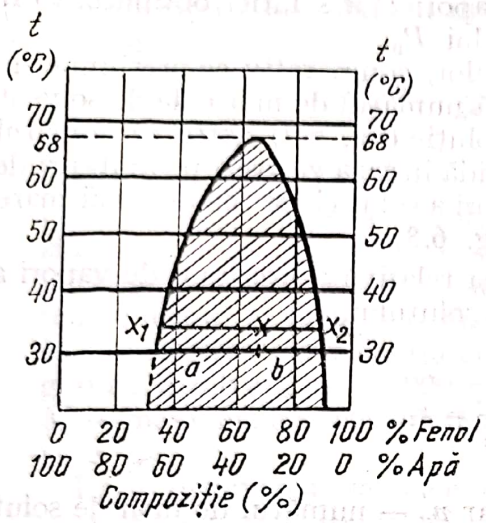
6.3. SOLUȚII DE LICHIDE ÎN LICHIDE

Pentru *soluțiile l-l* se pot ivi, la temperatura ordinară două cazuri: *unele lichide sînt total miscibile*, adică se dizolvă în orice proporție unele în altele (H_2O—C_2H_5OH); (H_2O—H_2SO_4), în timp ce altele sînt numai parția lmiscibile (H_2O—C_6H_5OH). Cînd lichidele sînt complet nemiscibile, nu poate fi vorba de soluții (H_2O—C_nH_{2n+2}; H_2O—Hg). Variația temperaturii modifică solubilitatea reciprocă a lichidelor după natura lor, uneori avînd loc o mărire, alteori o mișcare a solubilității.

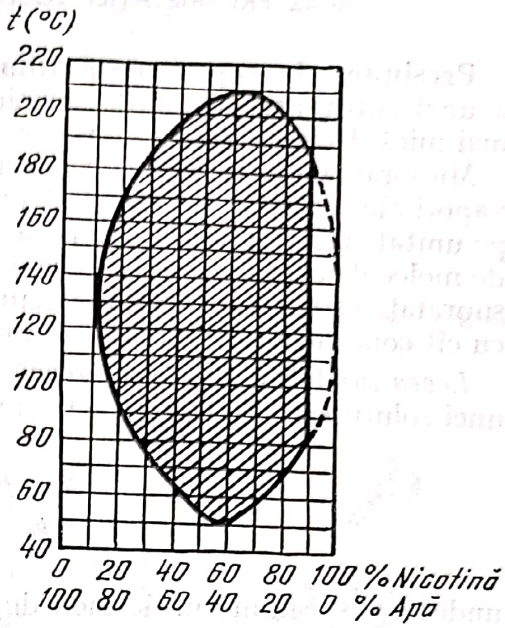
6.3.1. SISTEME DE LICHIDE PARȚIAL MISCIBILE

În *cazul lichidelor parțial miscibile*, miscibilitatea devine totală deasupra unei anumite temperaturi, numită *temperatură critică de miscibilitate*. În figura 6.5 este reprezentată curba de solubilitate reciprocă între apă și fenol. În domeniul haşurat al diagramei cele două lichide sînt nemiscibile. La concentrații sub

Scanned with OKEN Scanner



6.5. Curba de solubilitate C_6H_5OH-H_2O.



6.6. Curba de solubilitate nicotină-apă.

30% fenol, solubilitatea în apă este totală la orice temperatură. De asemenea, H_2O se dizolvă total în C_6H_5OH, dacă proporția de H_2O nu depășește 10%.

La temperatura critică de miscibilitate (68°C) sau la temperaturi mai ridicate miscibilitatea este totală (în orice proporție). Punctele ce formează curba de miscibilitate din figura 6.5 reprezintă compoziția amestecului celor doi componenți la o temperatură dată, la care este atinsă limita de solubilitate. Domeniul cuprins între curbă și axa absciselor reprezintă domeniul de concentrație a componenților la care sistemul este nemiscibil, iar domeniul din exteriorul curbei reprezintă domeniul de miscibilitate.

La unele lichide se întîlnesc două temperaturi critice de miscibilitate: una superioară și alta inferioară. De exemplu, nicotina și apa sînt total miscibile la temperaturi mai mari de 210°C și sub 50°C (fig. 6.6).

În general, se obțin sisteme parțial miscibile, cînd natura chimică a două lichide este destul de diferită, astfel încît ele nu se mai amestecă în orice proporție. Astfel, în cazul amestecurilor anilină-hidrocarbură temperatura critică de solubilitate depinde de natura hidrocarburii sau a amestecului de hidrocarburi, după cum rezultă din tabelul 6.2. Pe această proprietate se bazează metoda

Tabelul 6.2

Temperaturi critice de miscibilitate

Amestec	*Temperatura critică* (°C)
Anilină-alcani	60—80
Anilină-cicloalcani	20—40
Anilină-hidrocarburi aromatice	sub 0

„punctului de anilină", care dă indicații asupra caracterului parafinic, naftenic sau aromatic al benzinelor sau motorinelor, funcție de punctele critice de miscibilitate determinate pentru amestecuri analină-benzină sau motorină, luate în cantități egale.

Scanned with OKEN Scanner

Presiunea de vapori a soluțiilor diluate. Prin dizolvarea într-un solvent a unei substanțe nevolatile, presiunea de vapori P a soluției obținute, va fi mai mică decît presiunea de vapori a solventului P_0.

Micșorarea presiunilor de vapori ale soluțiilor, comparativ cu presiunile de vapori ale solvenților, se explică prin aceea că numărul de molecule de solvent pe unitatea de suprafață devine mai mic în soluție (fig. 6.7), astfel că numărul de molecule care vor putea trece din faza lichidă în faza gazoasă pe unitatea de suprafață este mic. Scăderea presiunii de vapori a soluției este cu atît mai mare cu cît concentrația de solut este mai mare (fig. 6.8).

Legea lui Raoult precizează că scăderea relativă a presiunii de vapori a unei soluții este egală cu fracția molară x_2 a solutului.

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2,$$

unde: n_1 este numărul de moli de solvent, iar n_2 — numărul de moli de solut.

Într-o altă formă, funcție de fracția molară a solventului x_1, legea se exprimă astfel:

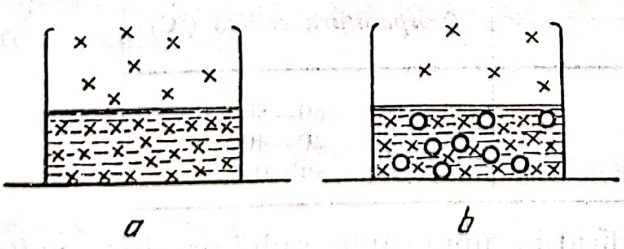
$$\frac{p}{p_0} = 1 - x_2 \text{ sau } p = p_0 \cdot x_1.$$

Presiunea de vapori a soluției este deci direct proporțională cu fracția molară a solventului x_1, iar presiunea de vapori a solventului p_0 este coeficientul de proporționalitate.

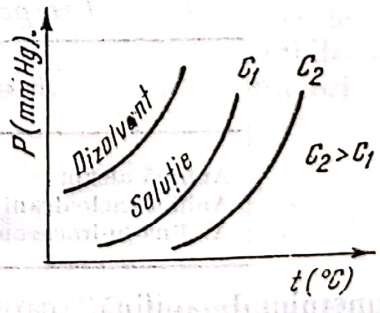
Soluțiile diluate care verifică *legea lui* Raoult se numesc *soluții ideale*.

Temperatura de fierbere a soluțiilor diluate. *Temperatura de fierbere a unui lichid* este temperatura la care presiunea lui de vapori egalează presiunea externă (de deasupra lichidului).

Scăderea presiunii de vapori a soluției (comparativ cu a solventului), duce la creșterea temperaturilor de fierbere ale soluțiilor față de cele ale solvenților puri (fig. 6.9), deoarece este necesară o temperatură mai mare pentru ca presiunea de vapori a soluției să devină egală cu presiunea externă (de exemplu 1 atm).



6.7. Evaporarea dizolvantului
a — din solventul pur; *b* — din soluție:



6.8. Variația presiunii de vapori a dizolvantului și a soluțiilor funcție de temperatură și concentrație.

Scanned with OKEN Scanner

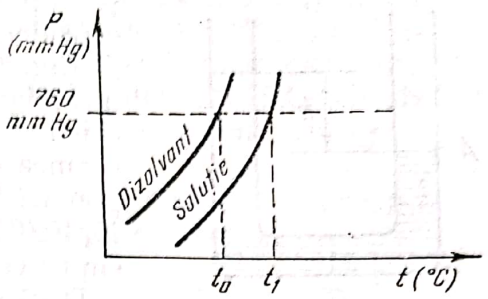
Diferența de temperatură $t_1 - t_0 = \Delta t_f$ se numește ridicarea punctului de fierbere al soluției și este proporțională cu concentrația c de solut, în moli la 1 000 g solvent.

$$\Delta t_f = K_e \cdot c = K_e \cdot \frac{m}{M},$$

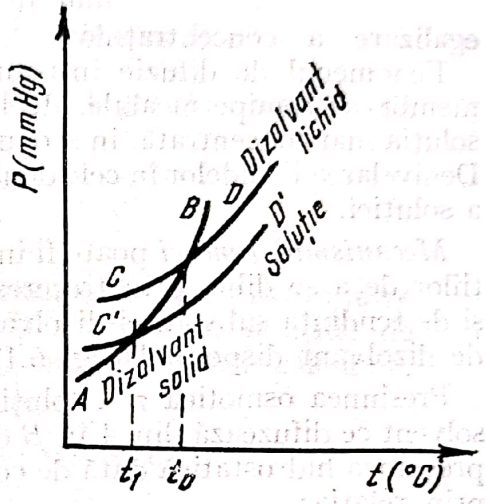
unde: K_e este constanta ebulioscopică caracteristică fiecărui dizolvant (reprezintă creșterea temperaturii de fierbere a unei soluții de concentrație 1 molal, față de temperatura de fierbere a dizolvantului); m — cantitatea de substanță exprimată în grame, dizolvată în 1 000 g dizolvant; M — masa moleculară a substanței dizolvate.

Dacă dizolvarea se face în a g solvent (nu în 1000 g) relația de mai sus devine:

$$\Delta t_f = K_e \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{1\,000}{a}.$$



6.9. Temperatura de fierbere a dizolvantului pur și a soluției.



6.10. Temperatura de solidificare a soluției, comparativ cu a solventului pur.

Temperatura de solidificare (congelare) a soluțiilor. *Punctul de solidificare* egal cu cel de topire al dizolvantului pur, este temperatura la care curba presiunii de vapori a fazei solide (AB) întîlnește curba presiunii de vapori a fazei lichide (CD). Dizolvînd o substanță oarecare, se obține o soluție a cărei presiune de vapori ($C'D'$) va fi inferioară presiunii de vapori a dizolvantului pur (fig. 6.10). Se observă că punctul de solidificare t_1 al soluției este inferior punctului de solidificare t_0 al dizolvantului.

Coborîrea punctului de solidificare (congelare) al soluțiilor este proporțională cu concentrația molală a soluției:

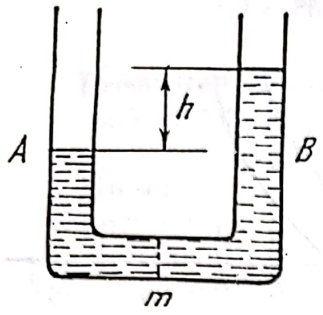
$$\Delta t_C = K_C \cdot C = K_C \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{1\,000}{a},$$

unde K_C este constanta crioscopică caracteristică fiecărui dizolvant.

Presiunea osmotică a soluțiilor. La punerea în contact a două soluții de aceeași natură dar de concentrații diferite, apar procese de difuziune, cu transfer de masă în ambele sensuri, avînd ca urmare egalarea concentrațiilor. De exemplu, dacă într-un cilindru se introduce o soluție de permanganat de potasiu în apă și deasupra se toarnă cu grijă un strat de apă, se observă că după un timp întreaga soluție devine colorată uniform. Moleculele de apă au difuzat în soluția de $KMnO_4$, iar moleculele substanței dizolvată în stratul superior de apă, pînă cînd concentrațiile se egalizează.

Dacă două soluții de concentrații diferite vor fi despărțite printr-o membrană semipermeabilă, aceasta permite trecerea moleculelor mai mici de solvent

Scanned with OKEN Scanner



6.11. Presiunea osmotică a soluțiilor.

și oprește moleculele substanței dizolvate. Să considerăm un tub în formă de U, cu brațele A și B (fig. 6.11) despărțite printr-o membrană semipermeabilă, m, confecționată din pergamet, celofan, cauciuc, membrană animală etc. O membrană semipermeabilă mult folosită, se obține introducînd o placă poroasă într-o soluție de $CuSO_4$ și apoi în soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$ cu formare de hexacianoferat (II) de cupru ce se depune în porii plăcii.

Dacă în brațul A al vasului, se introduce un dizolvant pur (de ex. apă) și în brațul B o cantitate egală de soluție (zahăr în apă), se observă că în B volumul de lichid crește, ca urmare a tendinței de egalizare a concentrațiilor.

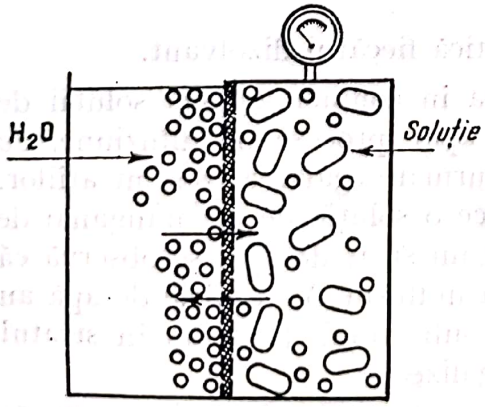
Fenomenul de difuzie într-un singur sens al moleculelor de solvent prin membrane semipermeabile, de la soluția mai diluată (sau solvent pur) spre soluția mai concentrată, în scopul egalizării concentrațiilor se numește *osmoză*. Denivelarea lichidelor în cele două brațe ale vasului h indică presiunea osmotică a soluției.

Mecanismul osmozei poate fi interpretat dacă se ține seama de tendința soluțiilor de a se dilua prin trecerea solventului prin membrană semipermeabilă și de tendința substanței dizolvate de a se răspîndi uniform în întregul volum de dizolvant disponibil (fig. 6.12).

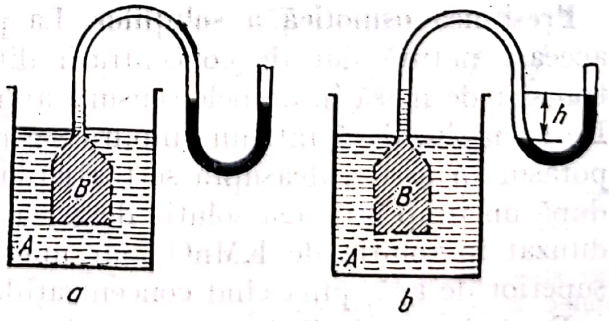
Presiunea osmotică π a soluției la echilibru (cînd numărul de molecule de solvent ce difuzează din A în B devine egal cu cel ce trece din B în A) va egala presiunea hidrostatică dată de coloana h de soluție de densitate ρ și se exprimă prin relația:

$\pi = h \rho g$, unde g este accelerația gravitațională.

Presiunea osmotică se poate măsura direct în mm Hg, folosind un osmometru format din vasul A care conține dizolvantul și vasul B cu pereții semipermeabili, în care se pune soluția de cercetat (fig. 6.13). Vasul B se continuă cu un tub de sticlă cu diametru mic, care în partea recurbată, conține mercur. Prin osmoză, lichidul din B se ridică în tubul de sticlă și va produce o presiune asupra coloanei de Hg, denivelarea indicînd presiunea osmotică a soluției în mm Hg.



6.12. Trecerea moleculelor de apă în procesul de osmoză.



6.13. Schema unui osmometru; *a* — înainte; *b* — după fenomenul de osmoză.

Scanned with OKEN Scanner

Din studiile cantitative asupra fenomenelor de osmoză, s-a ajuns la enunțarea legilor presiunii osmotice. V a n't H o f f pornește de la ipoteza că soluțiile diluate prezintă unele asemănări cu gazele. Ca și gazele, moleculele substanței dizolvate sînt suficient de depărtate în soluțiile diluate, astfel încît ele practic nu interacționează. S-a presupus deci că *soluțiile diluate se supun legilor gazelor*.

Pentru soluțiile diluate de neelectroliți, pentru care s-au verificat și celelalte legi ale gazelor, s-a extins și aplicabilitatea ecuației de stare în forma:

$$\pi V = RT \text{ sau } \pi = \frac{1}{V} \cdot RT,$$

în care $\frac{1}{V}$ este diluția (numărul de moli în volumul V de lichid).

Rezultă *ecuația*, lui V a n't H o f f pentru soluții diluate de neelectroliți:

$$\pi = c\,RT,$$

unde c este concentrația soluției în moli/l.

Relația nu se aplică soluțiilor concentrate de neelectroliți, pentru care între moleculele substanței dizolvate apar interacții. De asemenea, soluțiile de electroliți prezintă presiuni osmotice cu mult mai mari decît cele calculate.

6.3.3. AMESTECURI DE LICHIDE COMPLET MISCIBILE

Presiunea de vapori. Spre deosebire de sistemele s—l pentru care presiunea de vapori a substanței dizolvată este neglijabilă, în sistemele l—l ambele lichide, posedă o *presiune de vapori* apreciabilă (ne referim la presiunea vaporilor saturați, în echilibru cu lichidul). Cele două lichide din amestec sînt caracterizate prin presiunile lor parțiale de vapori. Dacă considerăm un amestec de doi componenți volatili A și B, care se comportă ca lichide ideale, atît singure cît și în amestec, atunci pentru fiecare dintre ele se poate aplica *legea lui* R a o u l t. Prin urmare, presiunile de vapori parțiale P_A și P_B, ale componenților în amestec vor fi proporționale cu fracțiile lor molare X_A și X_B:

$$P_A = P_A^0 \cdot X_A \text{ și } P_B = P_B^0 \cdot X_B,$$

unde P_A^0 și P_B^0 sînt presiunile de vapori ale componenților puri A și B. Conform *legii lui* D a l t o n, presiunea de vapori totală a amestecului de lichide P, va fi:

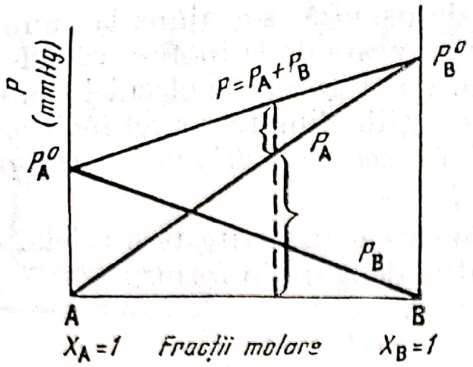
$$P = P_A + P_B = P_A^0 \cdot X_A + P_B^0 \cdot X_B.$$

Prin definiție, suma fracțiilor molare ale componenților trebuie să fie egală cu unitatea, $X_A + X_B = 1$.

$$P = P_A^0(1 - X_B) + P_B^0 X_B.$$

Prin urmare, *presiunea de vapori totală* se poate calcula însumînd presiunile parțiale ale componenților, iar în reprezentarea grafică (fig. 6.14) apare ca o

Scanned with OKEN Scanner

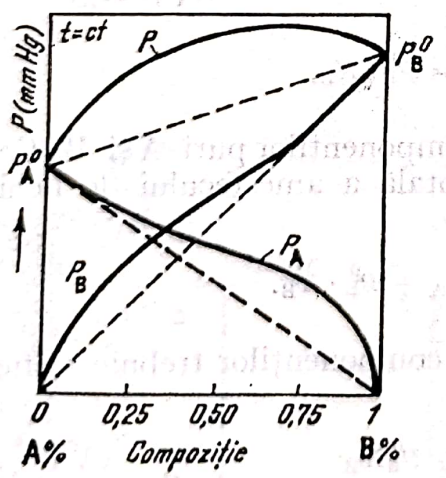


6.14. Presiunile de vapori ale amestecurilor ideale binare.

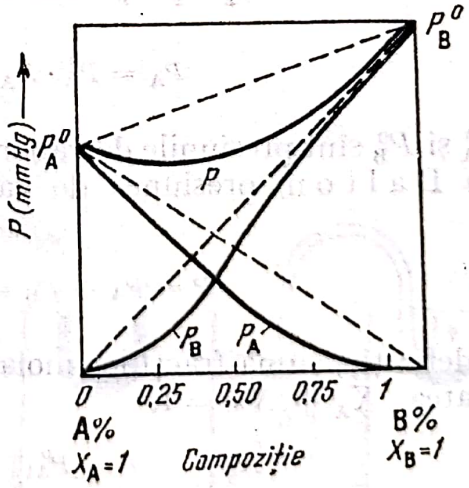
dreaptă cu coordonatele $P = P_A = P_A^0$ pentru $X_B = 0$ și $P = P_B = P_B^0$ pentru $X_B = 1$. Presiunile de vapori ale componentului A sau B din amestec, sînt reprezentate grafic tot prin drepte, care taie axa absciselor, cînd fracția molară respectivă X_A sau X_B devine zero. Presiunea totală de vapori pentru orice amestec de lichide volatile cu comportare ideală, se poate determina și grafic, așa cum se remarcă în figura 6.14. Astfel de amestecuri se întîlnesc relativ rar, în special în cazul lichidelor cu compoziție asemănătoare: amestecuri binare de hidrocarburi constituite din termeni apropiați ai unei serii omoloage (*n*-hexan și *n*-heptan; benzen și toluen) sau amestecuri de izomeri, pentru care nu apar interacții chimice între componenții A și B.

Amestecurile de lichide ce se comportă neideal sînt acelea între *lichidele care interacționează chimic*, se deosebesc mult ca polaritate, sau prezintă molecule asociate datorită legăturilor de hidrogen. Presiunile de vapori (ale vaporilor saturați) pentru astfel de amestecuri pot prezenta abateri pozitive sau negative de la presiunea de vapori a unui amestec ideal. În general, atunci cînd unul sau ambele lichide care formează amestecul sînt asociate, *abaterea* este *pozitivă* ca urmare a disocierii la trecerea în stare de vapori (fig. 6.15), deci a descreșterii în mărime a particulelor de lichid. Atunci cînd prin amestecarea lichidelor se produc *asocieri de molecule sau ioni*, deci o creștere în mărimea moleculelor de lichid, *abaterea* de la idealitate este *negativă* atît pentru presiunile de vapori ale componenților cît și ale amestecului, în echilibru cu vaporii săi (este necesară o energie mai mare pentru ca moleculele asociate să scape din lichid).

Un exemplu de abatere pozitivă de la comportarea ideală îl oferă amestecul de alcool etilic (lichid cu molecule asociate) și *n*-heptan (lichid neasociat). Prin amestecare, gradul de asociere a moleculelor de alcool se micșorează și presiunea de vapori capătă o valoare mai mare decît cea calculată pe baza aditivității. Uneori, aceste abateri devin atît de mari, încît curba presiunii totale de vapori prezintă un maxim ca de exemplu la amestecurile azeotrope



6.15. Presiunile de vapori parțiale și totale ale amestecurilor binare neideale, cu abateri pozitive.



6.16. Presiunile de vapori parțiale și totale ale amestecurilor binare neideale cu abateri negative.

Scanned with OKEN Scanner

alcool etilic-apă, benzen-alcool metilic sau etilic, benzen-apă, cloroform-alcool etilic. În punctul în care se formează amestecul azeotrop, compoziția vaporilor și a lichidului este aceeași. Abateri negative de la comportarea ideală se întîlnesc la amestecurile în care au loc interacții puternice între componenți. Așa de exemplu, prezintă abateri negative amestecul piridină component cu caracter bazic și un acid (HNO_3) sau HNO_3-H_2O, HCl-H_2O. Uneori abaterile sînt atît de mari încît curba presiunii totale prezintă un minim,

Tabelul 6.3

Sisteme de lichide care formează amestec azeotrop

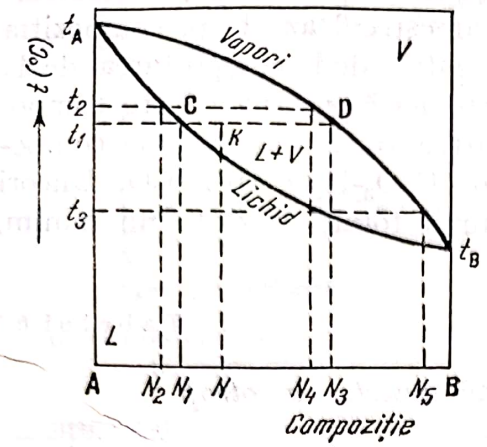
Sistemul	*Amestecul azeotrop*
Apă ($p \cdot f = 100°C$)+etanol ($p.f.$ 78,3°C)	4,43% H_2O ($p \cdot f = 78,15°C$)
Apă + Benzen ($p \cdot f$ 80,2°C)	8,83% H_2O ($p \cdot f = 69,25°C$)
Apă + Acid clorhidric ($p \cdot f = -85°C$)	79,8% H_2O ($p \cdot f = 108,5°C$)
Apă + Acid azotic ($p \cdot f = 86°C$)	32% H_2O ($p \cdot f = 120,5°C$)

(fig. 6.16) ca în cazul amestecurilor azeotrope cloroform-acetonă sau cloroform-eter. Sistemele vor distila la o temperatură maximă, fără să-și modifice compoziția (tabelul 6.3).

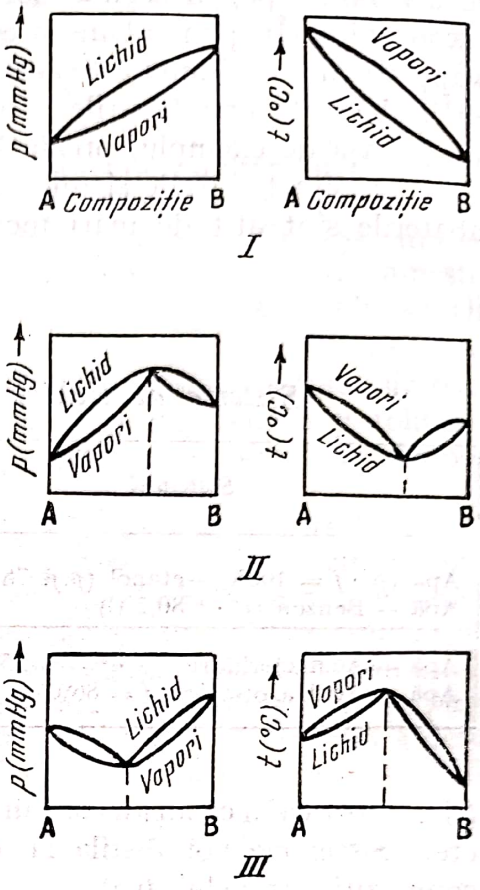
Temperaturile de fierbere. Dacă avem un amestec de doi componenți A și B, ultimul avînd tensiunea de vapori mai mare, deci *temperatura de fierbere* mai scăzută, vaporii obținuți la temperatura de fierbere (pentru o anumită proporție între A și B) vor fi mai bogați în componentul B. Diagramele reprezentînd punctele de fierbere-compoziție, sînt formate din două curbe, una indicînd temperatura funcție de compoziția fazei lichide (așa-numită curbă „lichid"), și cealaltă funcție de compoziția fazei de vapori (curba „vapori"), așa cum se arată în figura 6.17. Temperaturile t_1, t_2, t_3 sînt punctele de fierbere (la o presiune dată), a soluțiilor de compoziția N_1, N_2, N_3 în echilibru cu vaporii de compoziția N_3, N_4, N_5. Domeniul de sub curba lichid formează domeniul de existență al fazei lichide L și corespunde la soluții de diferite compoziții, la temperaturi sub punctele lor de fierbere. Rezultă că amestecurile de lichide volatile nu se caracterizează printr-un punct precis de fierbere, ci printr-un interval de temperatură, datorat existenței curbelor lichid și vapori.

Dacă se reprezintă și presiunea vaporilor saturați la diferite concentrații, suprafața de deasupra curbei „lichid" corespunde domeniului de existență a fazei lichide și suprafața de sub curba „vapori" corespunde fazei vapori (fig. 6.18). După cum se vede, pentru tipurile *II* și *III* de diagrame sistemele prezintă maxime sau minime ale curbei presiunii de vapori și, respectiv minime sau maxime ale punctelor de fierbere. Maximele și minimele corespund la soluții a căror compoziție este aceeași cu cea a vaporilor cu care sînt în echilibru (amestecuri azeotrope).

Scanned with OKEN Scanner



6.17. Diagrama punct de fierbere-compoziție pentru un amestec binar de lichide miscibile.



6.18. Diagramele presiune de vapori-compoziție și punct de fierbere-compoziție pentru diferite tipuri de sisteme lichid-lichid. →

6.4. COMPORTAREA ELECTROLIȚILOR ÎN SOLUȚIE

Studiind presiunea osmotică a soluțiilor de acizi, baze și săruri, s-au obținut valori superioare celor calculate, π_0, corespunzător *relației lui* V a n't H o f f: $\pi_c = cRT$; *valorile reale*, π_r, obținute experimental, pentru presiunea osmotică a acestor substanțe a făcut necesară introducerea unui factor i numit *coeficient izotonic* sau *factorul lui* V a n' t H o f f: $\pi_r = icRT$.

Abateri asemănătoare cu cea a presiunii osmotice s-au observat la soluțiile de electroliți și în ceea ce privește alte proprietăți ca: *temperatura de fierbere, temperatura de solidificare, presiunea de vapori* etc. *Creșterea punctului de fierbere* determinată experimental, Δt_r, este mai mare decît cea calculată, Δt_c, iar *coborîrea temperaturii de solidificare* $\Delta t'_r$ este mai mare decît cea calculată $\Delta t'_c$. De exemplu, pentru o soluție de NaCl 1% temperatura reală de congelare este $\Delta t'_r = -0{,}617°C$, iar cea calculată este $\Delta t'_c = -0{,}318°C$.

Toate *aceste abateri se explică prin existența unui număr mai mare de particule în soluție*, N_r, raportînd la numărul calculat de molecule pentru acizi, baze și săruri, N_c. Mărirea numărului real de particule, N_r poate fi numai rezultatul desfacerii moleculelor substanței în particule mai mici.

Coeficientul izotonic se poate exprima cu ajutorul oricăror mărimi proporționale cu numărul de particule din soluție, făcînd raportul dintre mărimea reală (determinată experimental) și cea calculată:

$$i = \frac{N_r}{N_c} = \frac{\pi_r}{\pi_c} = \frac{\Delta t_r}{\Delta t_c} = \frac{\Delta t'_r}{\Delta t'_c}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea acestui factor de corecție tinde către 2 pentru electroliții binari (NaCl, KCl), către valoarea 3 pentru electroliții ternari ($CaCl_2$, Na_2SO_4) etc.

Datorită faptului că soluțiile de acizi, baze și săruri conduc curentul electric, s-a considerat că particulele din aceste soluții sînt încărcate electric. Pe baza acestor observații, S v a n t e A r r h e n i u s (1887) a emis *teoria disociației electrolitice*, potrivit căreia orice electrolit (acid, bază sau sare) dizolvat în apă, se desface spontan în ioni în momentul dizolvării.

Desfacerea în ioni a unei combinații chimice la dizolvare se numește *disociație electrolitică*. Substanțele, care au însușirea de a disocia în ioni, în soluții apoase sau în alți dizolvanți polari, se numesc *electroliți*. Ionii încărcați pozitiv sînt *cationi*, iar cei cu sarcină negativă sînt *anioni*. *Soluțiile de electroliți sînt neutre* din punct de vedere *electric*, totalitatea sarcinilor pozitive ale particulelor fiind egală cu totalitatea sarcinilor negative.

Pentru substanțele cristalizate în rețea ionică, ionii pozitivi și negativi există în cristal, iar dizolvarea are ca efect numai separarea ionilor la trecerea în soluție. La substanțele care există sub formă de molecule (HCl, H_2SO_4, acizi și baze organice etc.) ionii apar numai în procesul de disociație electrolitică, în momentul dizolvării:

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

Electroliții în soluție sînt caracterizați prin *gradul* lor *de disociere*. Gradul de disociere, α, reprezintă raportul dintre numărul de molecule disociate, N', și numărul total de molecule, N, dizolvate inițial:

$$\alpha = \frac{N'}{N}$$

arată tăria unui electrolit, putînd lua valori între zero (substanță nedisociată) și unitate (electrolit complet disociat). Gradul de disociere mai poate fi exprimat prin procentul de disociere P_{dis}:

$$P_{dis} = 100 \cdot \alpha.$$

Gradul de disociere (procentul de disociere) depinde atît de natura electrolitului, respectiv de natura legăturilor intramoleculare înainte de dizolvare, cît și de concentrația soluțiilor.

După mărimea gradului de disociere, electroliții se împart în: *tari*, *slabi* și *de tărie mijlocie*.

Electroliții tari, pentru care $\alpha > 0{,}5$ ($P_{dis} > 50\%$), sînt sărurile, unii acizi (HCl, H_2SO_4, HNO_3 etc.) și unele baze (NaOH, KOH etc.). Pentru aceștia, conductibilitatea electrică variază puțin cu concentrația soluției.

S-a constatat că majoritatea electroliților tari în stare solidă cristalizează în rețele ionice.

Electroliții slabi, pentru care $\alpha < 0{,}01$ ($P_{dis} < 1\%$), sînt acizi și baze organice, ca și unele substanțe anorganice ca: H_2S, H_2CO_3, $Al(OH)_3$, NH_4OH etc. Pentru aceștia conductibilitatea electrică este mică în soluții concentrate și crește mult cu scăderea concentrației. În stare solidă cristalizează în rețele moleculare.

Scanned with OKEN Scanner

Electroliții de tărie mijlocie sînt substanțele pentru care gradul de disociere este cuprins între: $0{,}01 < \alpha < 0{,}5$ ($1\% < P_{dis} < 50\%$), ca de exemplu, H_2SO_3, H_3PO_4 etc.

6.5. DISOCIAȚIA ELECTROLITICĂ A APEI. NOȚIUNEA DE *p*H

Apa pură prezintă o conductibilitate electrică foarte mică, ceea ce dovedește prezența unor cantități de ioni obținuți prin disociația electrolitică a apei:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$\text{sau } H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Aplicînd legea acțiunii maselor, primei ecuații în echilibru (în forma mai simplificată), se obține constanta de disociere K_d:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

Echilibrul reacției fiind aproape total deplasat spre stînga, concentrația apei este practic aceeași ca înainte de disociere, deci rămîne constantă și se poate scrie:

$$[H^+][OH^-] = K_d \cdot [H_2O] = Kw.$$

Kw reprezintă *produsul ionic* al apei sau *constanta autoprotolitică a apei*, iar valoarea determinată la 25°C este de $1 \cdot 10^{-14}$ ioni-gram/l. Concentrațiile ionilor H^+ și OH^- fiind egale, urmează:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ ioni-gram/l.}$$

Pentru a putea exprima concentrațiile ionilor H^+ și OH^- prin numere pozitive se folosește logaritmul cu semn schimbat al concentrațiilor, introducîndu-se noțiunea de *exponent de hidrogen* sau *p*H:

$$pH = -\lg[H^+],$$

și exponent al ionilor hidroxil sau *p*OH: $pOH = -\lg[OH^-]$.

Pentru apa pură (în soluții neutre):

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ deci } pH = pOH = 7.$$

Determinarea experimentală a exponentului de hidrogen se face cu ajutorul indicatorilor sau prin metode electrochimice.

Indicatorii sînt în general substanțe organice cu caracter slab acid HIn sau slab bazic InOH, ale căror molecule nedisociate au altă culoare decît cea a ionilor în care disociază. Introduși într-o soluție, se colorează diferit

Scanned with OKEN Scanner

după cum mediul este acid sau bazic. De exemplu, un indicator acid (fenolftaleina, timolftaleina) poate disocia în soluție în modul următor:

$$\underset{\textit{Incolor}}{HIn} \underset{HCl}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} H^+ + \underset{\textit{Colorat}}{In^-}.$$

Indicatorul are un grad foarte mic de disociere, astfel că în soluții acide (ex. HCl) în care concentrația ionilor H^+ este mare, echilibrul reacției este deplasat total spre stînga și soluția este incoloră. Introdus într-o soluție bazică (ex. NaOH), disociația indicatorului are loc cu deplasarea reacției spre dreapta, datorită consumării ionilor H^+ în urma reacției cu ionii OH^- din soluția bazică. Echilibrul fiind deplasat spre formarea ionilor In^-, soluția devine colorată, indicînd caracterul bazic al ei.

În mod asemănător indicatorii bazici (metiloranj, roșu de metil) disociază în soluție:

$$\underset{\textit{Incolor}}{InOH} \rightleftharpoons \underset{\textit{Colorat}}{In^+} + OH^-$$

Disocierea indicatorului cu formare de ioni In^+ colorați, are loc, în acest caz, în mediu acid.

Schimbarea culorii indicatorului (virajul) într-o reacție de neutralizare are loc într-un anumit domeniu de *p*H, domeniu caracteristic pentru fiecare indicator (tabelul 6.4).

Tabelul 6.4

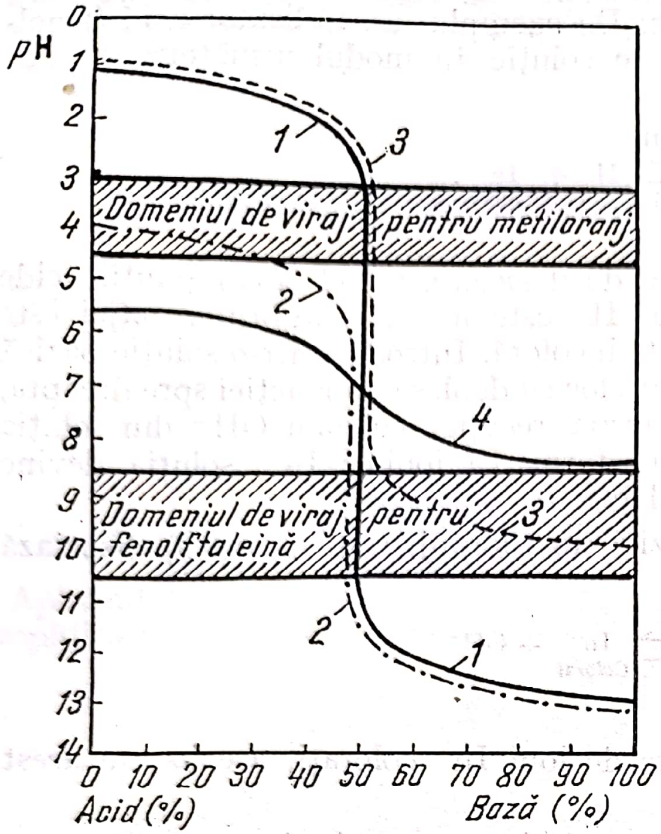
Indicatori

Indicatorul	*Virajul la pH*	*Culoarea în mediu*	
		acid	*bazic*
Metiloranj	3,1 — 4,4	Roșu	Galben
Roșu de metil	4,2 — 6,3	Roșu	Galben
Turnesol	6,0 — 8,0	Roșu	Albastru
Fenolftaleină	8,2 — 10,0	Incolor	Roz
Timolftaleină	9,3 — 10,5	Incolor	Albastru

6.6. NEUTRALIZAREA ACIZILOR ȘI BAZELOR

Reacțiile de neutralizare între acizi și baze, cu formare de săruri și apă, sînt reacții exoterme. Pentru toți acizii și bazele tari, *efectul termic* care însoțește reacțiile de neutralizare este același, egal cu $\Delta H = -13{,}7$ kcal/mol și poartă denumirea de *căldură de neutralizare*. Pentru acizii slabi și bazele slabe, căldura de neutralizare este mai mică, iar procesul este mai complex, o parte din energie fiind consumată pentru disocierea în soluție. Faptul că în reacțiile dintre orice acid tare și bază tare efectul termic este același, duce la concluzia că în toate reacțiile are loc același proces. Considerînd reacția dintre HCl și NaOH în soluție apoasă, conform teoriei disociației electrolitice acidul,

Scanned with OKEN Scanner



6.19. Curba de titrare la neutralizarea acizilor cu bazele:

1 — acid tare-bază tare; *2* — acid slaa-bază tare; 3; — acid tare-bază slabă; 4 — acid slab-bază slabă.

baza și sarea ce se formează sînt disociate în ioni, astfel că reacția se va scrie:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Examinînd această reacție se observă că numărul de ioni Na^+ și Cl^- nu se modifică în cursul reacției, deci reacția de neutralizare are loc între ionii H^+ ai acidului și ionii OH^- ai bazei, cu eliberarea unei cantități de căldură de —13,7 kcal/mol.

În timpul neutralizării, are loc o variație a *p*H-ului soluțiilor reactante. Relația dintre *p*H-ul soluției și concentrația adaosului de acid sau bază în timpul neutralizării este redată de curbele de neutralizare. În figura 6.19 sînt date curbele de neutralizare pentru acizi și baze de tării diferite.

Curbele de titrare evidențiază faptul că alegerea indicatorului trebuie să țină seama de domeniul de *p*H la care are loc neutralizarea. Astfel, pentru neutralizarea unui acid tare cu o bază tare pot fi folosiți metiloranj, turnesol sau fenolftalienă. La titrarea unui acid slab cu o bază slabă nu se pot folosi metiloranj sau fenolftaleină, valori corecte fiind date numai de turnesol.

6.7. HIDROLIZA SĂRURILOR

La dizolvarea unor săruri în apă (cloruri, azotați, carbonați acizi, acetați, unii carbonați, sulfați și sulfuri etc.) au loc reacții între sare și apă cu schimbarea *p*H-ului soluțiilor, fenomen cunoscut sub numele de *hidroliza sărurilor*.

Termenul nu se referă deci la totalitatea proceselor ce apar la dizolvarea sărurilor (procese de solvatare, respectiv de hidratare), ci numai la modificările de *p*H ce apar la dizolvarea unora dintre sărurile neutre în apă (se formează soluții acide sau bazice). De exemplu, soluțiile de NH_4Cl, $FeCl_3$ etc. sînt acide, soluțiile de CH_3COONa, Na_2CO_3, KCN etc. sînt bazice, iar sărurile provenite din acizi tari și baze tari sînt neutre (nu hidrolizează).

De fapt hidroliza este procesul invers neutralizării:

$$AH + BOH \rightleftarrows (A^- + B^+) + H_2O$$

În reacția de neutralizare sensul reacției de echilibru este deplasat spre dreapta, iar în procesul de hidroliză spre stînga.

Sînt posibile trei cazuri de hidroliză, cu modificarea *p*H-ului.

Scanned with OKEN Scanner

Cazul I: *Hidroliza sărurilor formate din acizi tari și baze slabe,* de exemplu NH_4Cl. În reacția cu apa, NH_4Cl total disociată în ioni (orice sare este un electrolit tare) conduce la NH_4OH o bază slabă, puțin disociată, astfel că ionii OH^- ai apei rămîn legați de cationul NH_4^+. În soluție apare un exces de ioni H^+, corespunzător electrolitului tare HCl format concomitent, deci *soluția* va avea *caracter acid.* Procesul se reprezintă schematic:

$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + Cl^- + H^+$$

sau

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

Aplicînd legea acțiunii maselor pentru ultima reacție în echilibru:

$$K = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+][H_2O]}.$$

Concentrația apei fiind practic neschimbată, constanta de hidroliză va fi:

$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]}.$$

Din reacția de disociere a NH_4OH:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Constanta de bazicitate va fi:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4\,OH]}.$$

Produsul ionic al apei K_w, din reacția de disociere a apei este: $K_w = [H^+][OH^-]$.

Se observă că:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+][OH^-] \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]} = K_h,$$

sau:

$$K_w = K_h \cdot K_b,$$

expresie care permite calculul constantei de hidroliză K_h cunoscînd constanta de bazicitate a bazei slabe. Cu cît această constantă este mai mică, deci baza mai slabă, cu atît constanta de hidroliză va fi mai mare.

Cazul II: *Hidroliza sărurilor provenite din neutralizarea unui acid slab cu o bază tare,* de exemplu acetatul de sodiu:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

sau ionic:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3\,COOH + OH^-$$

Scanned with OKEN Scanner

Aplicînd legea acțiunii maselor se obține pentru constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a},$$

unde $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$ este constanta de aciditate a CH_3COOH.

Rezultă că *soluția* are *caracter bazic*, determinat de concentrația ionilor OH^-, iar constanta de hidroliză este cu atît mai mare cu cît constanta de aciditate K_a a acidului slab (CH_3COOH) este mai mică.

Cazul III. *Hidroliza sărurilor formate din acizi slabi și baze slabe;* pentru exemplificare se ia acetatul de amoniu, care în apă disociază în:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_3 + OH^- + H_3O^+$$

Constanta de hidroliză pentru reacția de mai sus este dată de relația:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH]\,[NH_3]\,[H_3O^+][OH^-]}{[CH_3COO^-][NH_4^+][H_2O]} = \frac{K_w}{K_a K_b},$$

sau

$$K_w = K_h \cdot K_a \cdot K_b.$$

Soluția va avea *caracter acid sau bazic* în funcție de tăria relativă a celor doi componenți din care provine sarea, iar constanta de hidroliză va depinde atît de constanta de aciditate cît și de constanta de bazicitate a acidului și bazei slabe.

Scanned with OKEN Scanner

7.

NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE

Electrochimia este disciplina care studiază fenomenele electrochimice, respectiv fenomenele de transformare a energiei electrice în energie chimică și invers.

Din punct de vedere al conductibilității electrice, s-a văzut că substanțele se împart în conductori, semiconductori și dielectrici sau izolatori.

Conductorii sînt împărțiți la rîndul lor în: *conductori metalici* sau conductori de *ordinul I*, pentru care conductibilitatea este asigurată de electronii liberi din rețeaua metalică și *conductorii ionici* sau *electrolitici (ordinul II)*, care sînt acizi, baze sau săruri, conductibilitatea fiind datorată migrării ionilor în soluție sau topitură.

Conductorii micști, cum sînt unele aliaje, asigură conductibilitatea electrică atît datorită electronilor liberi cît și ionilor.

7.1. PROCESE ELECTROCHIMICE

7.1.1. REACȚII DE OXIDO-REDUCERE

Se numesc *procese electrochimice*, fenomenele de transformare reciprocă între energia electrică și energia chimică. Mecanismul lor este legat de un transfer de electroni și corespunde reacțiilor de oxido-reducere sau redox. În reacțiile redox are loc schimbarea de valență a reactanților, prin cedare, respectiv acceptare, de electroni.

Se numește *oxidare*, fenomenul de *pierdere sau cedare de electroni*, iar *reducerea*, procesul de *acceptare de electroni*.

Prin *oxidare, elementele se transformă în ioni pozitivi, cationii își măresc sarcina pozitivă*, iar *anionii își diminuează sarcina negativă*.

Reducerea, ce are loc concomitent cu oxidarea, se manifestă prin *apariția valenței negative pentru elemente, creșterea sarcinii negative pentru anioni* și *scăderea sarcinii pozitive pentru cationi*.

Substanța care se oxidează (pierde electroni) este numită *reducător*, iar cea care *se reduce* (acceptă electroni), *oxidant*.

Sistemele redox realizează echilibre de forma:

$$Oxid_1 + Red_2 \rightleftarrows Red_1 + Oxid_2$$

cu respectarea conservării sarcinilor electrice pe întregul sistem (numărul de electroni cedați trebuie să fie egal cu numărul de electroni acceptați). Exemplu:

$$Cu(NO_3)_2 + Pb \rightarrow Pb(NO_3)_2 + Cu$$

sau:

$$Cu^{2+} + Pb^0 \rightarrow Pb^{2+} + Cu^0$$

Scanned with OKEN Scanner

Cele două procese de oxidare și reducere pot să se desfășoare și separat, ca în cazul electrolizei și a pilelor electrochimice, la care oxidarea are loc la anod (oxidare anodică), iar reducerea la catod (reducere catodică).

7.1.2. SERIA DE ACTIVITATE A METALELOR

Studiind acțiunea chimică a unor metale, introduse în soluțiile apoase ale sărurilor altor metale, Beketov a constatat că acestea se pot substitui unele pe altele din combinațiile lor.

Astfel, o sîrmă de cupru introdusă într-o soluție de $AgNO_3$ se va acoperi cu o peliculă albă de argint metalic, iar soluția se va colora în verde-albastru datorită prezenței ionilor Cu^{2+}:

$$2AgNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2Ag$$

Dacă în soluția de $Cu(NO_3)_2$ se introduce o lamă de fier, are loc depunerea cuprului metalic pe lama de fier, ca urmare a substituției:

$$Cu(NO_3)_2 + Fe = Fe(NO_3)_2 + Cu$$

În sfîrșit, dacă în soluția de $Fe(NO_3)_2$ se introduce o granulă de zinc metalic se va forma azotat de zinc și se va depune fierul:

$$Fe(NO_3)_2 + Zn = Zn(NO_3)_2 + Fe$$

Se observă că în aceste sisteme redox, unul dintre metale trece în soluție oxidîndu-se:

$$A \rightarrow A^{n+} + n\bar{e}$$

iar ionii celuilalt acceptă electroni reducîndu-se la metal:

$$B^{n+} + n\bar{e} \rightarrow B$$

Astfel, pentru ultima reacție, zincul se oxidează, iar fierul se reduce:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e} \ldots \textit{Oxidare}$$

$$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe \ldots \textit{Reducere}$$

Dintr-un număr mare de experiențe s-a ajuns la concluzia că metalele au o activitate chimică diferită; zincul este mai activ ca fierul deoarece îl scoate din combinațiile sale, la fel fierul față de cupru, cuprul față de argint etc.

Volta a aranjat metalele în ordinea activității lor chimice, formînd așa-numita *serie de activitate a metalelor*.

Deoarece și hidrogenul este scos de anumite metale, din acizi, apă sau alți compuși, este trecut și el în seria de activitate a metalelor. Exemplu:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \qquad Zn^0 + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2^0$$

$$Na + H_2O = NaOH + 1/2H_2 \qquad Na^0 + H^+ = Na^+ + H^0$$

Eșalonarea făcută a căpătat o bază cantitativă prin valorile potențialului normal de electrod, seria de activitate a metalelor căpătînd denumirea de *seria potențialelor normale de electrod* (tabelul 7.1).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru cîteva metale mai uzuale seria de activitate după Volta-Beketov este dată în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1

Seria de activitate a metalelor Beketov - Volta sau seria potențialelor normale de electrod (E^0)

Reacția la electrod	E^0 (*V*)	*Reacția la electrod*	E^0 (*V*)
Li^+/Li	−3,02	Fe^{2+}/Fe	−0,44
K^+/K	−2,92	Co^{2+}/Co	−0,27
Ba^{2+}/Ba	−2,90	Ni^{2+}/Ni	−0,25
Sr^{2+}/Sr	−2,89	Sn^{2+}/Sn	−0,13
Ca^{2+}/Ca	−2,87	Pb^{2+}/Pb	−0,12
Na^+/Na	−2,71	Fe^{3+}/Fe	−0,03
Mg^{2+}/Mg	−2,38	$2H^+/H_2$	0,00
Al^{3+}/Al	−1,66	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Mn^{2+}/Mn	−1,05	Ag^+/Ag	+0,79
Zn^{2+}/Zn	−0,76	Hg^{2+}/Hg	+0,85
Cr^{3+}/Cr	−0,71	Au^{3+}/Au	+1,42

Cu cît metalul are potențial normal de electrod mai negativ cu atît este mai activ chimic și prezintă o tendință mai mare de a trece în ioni pozitivi, deci de a se oxida. Pentru metalele cu potențiale de electrod pozitive tendința slăbește. Aceste metale nu pot dezlocui hidrogenul din hidracizi.

7.1.3. PILELE ELECTROCHIMICE

Pilele electrochimice sînt dispozitive în care energia chimică este transformată în energie electrică, deci în care curentul electric este obținut ca urmare a unor reacții chimice. Sînt formate din doi conductori metalici legați prin unul sau mai mulți conductori ionici (electroliți). La suprafața de contact dintre conductorul metalic și electrolitul cu care se află în contact, se stabilește o diferență de potențial numită *potențial de electrod, e*. Mărimea potențialului de electrod depinde de natura conductorului metalic, de natura electrolitului, de concentrația lui și de temperatură.

Forța electromotoare E a unei pile, reprezintă suma algebrică a potențialelor celor doi electrozi. În cazul pilelor *electrodul negativ* se numește *anod*, iar cel *pozitiv catod*.

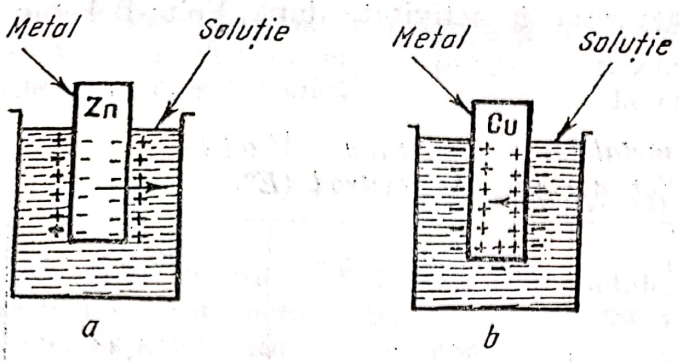
Dacă în exterior electrozii sînt legați printr-un conductor metalic, se va scurge un curent de la electrodul negativ (anod) spre cel pozitiv (catod). *Energia electrică* a pilei este furnizată de energia chimică a reacțiilor redox ce se desfășoară separat la cei doi electrozi.

În cazul cînd forța electromotoare a pilei este rezultatul reacțiilor chimice globale, ce au loc la cei doi electrozi, avem de-a face cu o *pilă chimică sau element galvanic*.

Atunci cînd în procesul global intervine o variație de energie din cauza diferenței de concentrație a electrolitului la cei doi electrozi, elementul poartă numele de *pilă de concentrație*.

Orice pilă electrochimică este formată dintr-un ansamblu de două semielemente. Prin semielement se înțelege un electrod împreună cu electrolitul cu care se află în contact.

Scanned with OKEN Scanner



7.1. Metale scufundate în apă sau în soluții:
a — metale active; *b* — metale puțin active;

La suprafața de contact dintre electrod și electrolit apare o diferență de potențial numită *potențial de electrod*, notat *e*.

Pentru a explica apariția diferenței de potențial la suprafața de separație metal-soluție, să presupunem că scufundăm o bară de zinc în apă pură (fig. 7.1). Atomii de Zn din bară au tendința de a trece în soluție sub formă de ioni pozitivi, ca urmare a reacției:

$$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$$

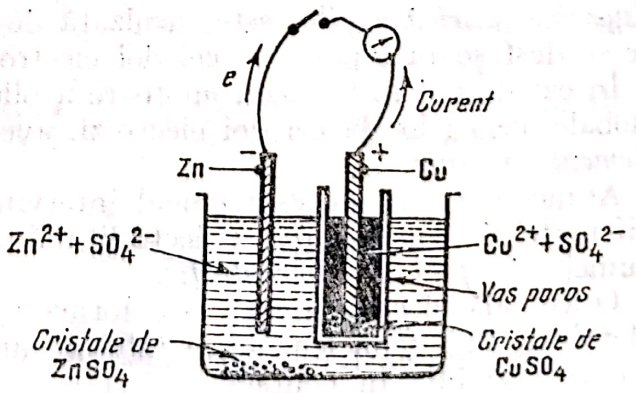
astfel că electronii eliberați vor încărca bara cu sarcină negativă. Dacă bara de zinc se scufundă într-o soluție de $Zn(NO_3)_2$, tendința de dizolvare a zincului metalic este frînată de existența ionilor Zn^{2+} din soluție. În soluția sării sale metalul expulzează cu atît mai puțini ioni decît în apa pură cu cît concentrația ionilor săi în soluție este mai mare, ca urmare a trecerii inverse a ionilor din soluție pe suprafața metalului.

În cazul metalelor puțin active și la o concentrație suficient de mare a soluției, este posibil ca procesul să fie total invers, cu depunerea ionilor soluției pe metal, care astfel se încarcă pozitiv. Numărul anionilor din soluție devenind mai mare decît cel al cationilor, soluția se încarcă negativ.

Echilibrul care se stabilește între metal și ionii săi din soluție se poate modifica dacă două metale cu concentrații diferite de electroni liberi, sînt legate între ele printr-un conductor metalic. Prin trecerea electronilor de la metalul cu surplus de electroni la cel cu deficit, se realizează un flux de electroni, deci un curent electric. Astfel, a fost formată o pilă electrică sau element galvanic.

De exemplu, *pila* Daniel-Iacobi este construită dintr-o placă de zinc cufundată într-o soluție de $ZnSO_4$ și o placă de cupru în soluție de $CuSO_4$. Cei doi electrozi sînt despărțiți printr-un perete poros, care oprește amestecarea soluțiilor, dar permite trecerea ionilor SO_4^{2-} de la soluția cu exces de ioni la cea cu deficit.

Prin legarea electrozilor printr-un conductor metalic (fig. 7.2) se realizează un circuit exterior prin care curentul electric (fluxul de electroni) trece de la Zn (încărcat negativ) la cupru (încărcat pozitiv); și un circuit interior cu trecerea ionilor SO_4^{2-} invers



7.2. *Pila* Daniel-Iacobi.

Scanned with OKEN Scanner

de la soluția de $CuSO_4$ la soluția de $ZnSO_4$. Metalul încărcat negativ este anodul Zn, iar cel încărcat pozitiv este catodul Cu.

Prin trecerea electronilor de la Zn la Cu, echilibrele existente înainte de legarea electrozilor între ei, au fost stricate și pentru restabilirea lor bara de zinc va expulza noi ioni Zn^{2+}, iar o parte din ionii Cu^{2+} din soluție se vor depune pe placa de cupru.

Astfel, în timp, placa de zinc pierde în greutate și crește concentrația soluției de $ZnSO_4$, placa de cupru cîștigă în greutate odată cu diluarea soluției de $CuSO_4$.

În elementele galvanice, prin circulația curentului electric de la anod (Zn) la catod (Cu), vor avea loc următoarele procese chimice:

$$Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+} \ldots \textit{Oxidare}$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^{0} \ldots \textit{Reducere}$$

Un element galvanic se poate realiza:

— din două metale cu activități diferite cufundate în sărurile lor; metalul mai activ se încarcă negativ și devine anod;

— din două bare din același metal cufundate în soluții cu concentrații diferite dintr-o sare a metalului, cînd se realizează o pilă de concentrație; placa din soluția mai diluată se încarcă negativ devenind anod, iar cealaltă formează catodul.

O pilă electrică se reprezintă în electrochimie, scriind într-un șir: metalul mai activ, sarea sa, sarea metalului mai puțin activ și metalul respectiv, suprafețele de separație metal-soluție reprezentîndu-se printr-o linie verticală, iar diafragma poroasă care separă semielementele prin două linii verticale:

$$(-)Zn/ZnSO_4/\,/CuSO_4\,/\,Cu\,(+)$$

O pilă de concentrație se reprezintă:

$$(-)Ag/\underset{C_1}{AgNO_3}/\,/\underset{C_2}{AgNO_3}/Ag(+) \quad ; \quad C_1 < C_2$$

La anod, soluția de $AgNO_3$, fiind mai diluată, va permite dizolvarea argintului $Ag^0 - \bar{e} \rightarrow Ag^+$, deci încărcarea plăcii cu sarcini negative. La catod procesul este invers: placa se încarcă pozitiv, datorită depunerii de argint metalic din soluția concentrată pe placa metalică, cu consumarea de electroni. Reacția de reducere a argintului se scrie:

$$Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag^0.$$

Calculul potențialului de electrod s-a putut efectua după explicarea de către N e r n s t (1889) a mecanismului de producere a diferenței de potențial la suprafața de separație metal-soluție.

Conform concepției lui N e r n s t, un metal introdus într-o soluție ce conține ionii săi, formează un sistem cu două tendințe contradictorii: tendința metalului de a trimite ioni în soluție, încărcîndu-se negativ, tendință evaluată cantitativ prin presiunea sau tensiunea de dizolvare electrolitică P a metalului; prin acumularea în soluție a ionilor, va apărea tendința de trecere a ionilor din soluție în stare de metal, ionii manifestînd o presiune osmotică π, proporțională cu concentrația lor.

Cele două tendințe contrare pot duce la următoarele trei cazuri.

1. *Presiunea de dizolvare electrolitică a metalului este mai mare decît presiunea osmotică ($P > \pi$); efectul total* este de *dizolvare a metalului*, deci

soluția se îmbogățește în ioni pozitivi ai metalului iar *metalul se încarcă negativ*. Acesta este *cazul metalelor active*.

2. *Presiunea osmotică a ionilor din soluție este mai mare decît presiunea de dizolvare electrolitică a metalului* ($P < \pi$); o parte din *ionii soluției se depun pe suprafața metalului, metalul căpătînd sarcină pozitivă*. Acest efect total de depunere a ionilor din soluție apare în *cazul metalelor puțin active*.

3. *Cînd cele două presiuni sînt egale* ($P = \pi$);, metalul și soluția sînt în echilibru; *între metal și soluție nu apare diferență de potențial* ($e = 0$).

Apariția diferenței de potențial la suprafață metal-soluție, este determinată de *apariția unui strat dublu electric între metal și soluție*, numit *strat* H e l m h o l t z. Acesta este format din sarcinile ionilor metalului, care tind să fie neutralizate de ionii din soluție din imediata vecinătate. *Grosimea stratului* H e l m h o l t z depinde de natura metalului, de sarcina ionilor și de temperatură.

În conformitate cu interpretarea dată de N e r n s t, pentru ca la electrozi, ionii metalului să treacă în soluție, este necesar ca presiunea de dizolvare electrolitică P să învingă presiunea osmotică, respectiv lucrul mecanic al ionilor, la dizolvare, să învingă lucrul osmotic. În același timp apare un efect contrar, exprimat prin lucrul electric, de învingere a repulsiei electrice, cînd ionul trece din soluție pe metal.

Lucrul mecanic maxim, raportat la un mol de substanță dizolvată este:

$$L = RT \ln \frac{P}{\pi},$$

iar lucrul electric, efectuat de un ion gram de valență n, care trebuie să străbată diferența de potențial, e, este:

$$L' = neF,$$

în care: $F = 96\,500$ Coulombi, este *numărul lui* F a r a d a y.

La atingerea unei stări de echilibru, cele două mărimi contradictorii devin egale, astfel că:

$$neF = RT \ln \frac{P}{\pi},$$

Potențialul de electrod stabilit de N e r n s t are valoarea:

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{\pi},$$

și arată că diferența de potențial ce se stabilește la interfața metal-soluție depinde de temperatura, T, valența, n, și de raportul între presiunea de dizolvare și presiunea osmotică a ionilor dizolvați. Convențional, potențialul de electrod al anodului se ia cu semnul minus, iar al catodului cu semnul plus.

Luîndu-se temperatura standard 18°C ($T = 273 + 18$ K), constanta universală a gazelor $R = 8{,}315$ Joule/mol grad $= 8{,}315$ volt · coulomb/mol grad și trecînd la logaritmi zecimali, se obține:

$$e = \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg \frac{P}{\pi}.$$

Cînd $P = \pi$ ($e = 0$), în locul presiunii de dizolvare electrolitică se poate introduce presiunea osmotică π_0 a ionilor din soluție, corespunzător unui

Scanned with OKEN Scanner

mol de substanță dizolvată, π fiind presiunea osmotică a unei soluții de concentrație oarecare. Relația devine:

$$e = \frac{0,059}{n} \lg \frac{\pi_0}{\pi}.$$

Întrucît presiunile osmotice sînt proporționale cu concentrațiile corespunzătoare C_0 și C, iar pentru soluțiile concentrate cu activitățile respective, se poate scrie:

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_0}{C} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_0}{a}.$$

Relația generală pentru potențialul de electrod va fi:

$$e = \frac{RT}{nF} \ln C_0 - \frac{RT}{nF} \ln C,$$

La o temperatură constantă, primul termen al ecuației depinde numai de natura metalului, este o constantă e^0, numită *potențial normal de electrod*, ce corespunde valorii potențialului stabilit de un metal atunci cînd concentrația (activitatea) ionilor săi în soluție este de 1 echivalent gram la litru.

Potențialul de electrod pentru o soluție de concentrație oarecare de electrolit, în care s-a introdus un metal activ, avînd o încărcare electrică negativă, va fi dat de expresia:

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln C.$$

unde C reprezintă concentrația ionilor, cînd metalul se află în stare oxidată.

Procesul de formare a potențialelor de electrod la anod și catod poate fi reprezentat prin schema:

$$\textit{Stare redusă} \rightleftarrows \textit{Stare oxidată} + n.\bar{e}$$

Potențialul de electrod funcție de concentrații sau activități în stările oxidată și redusă, va fi deci:

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}.$$

Cum activitatea formei reduse (activitatea metalului) $a_M = 1$, relația devine:

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{ox} = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{ox}.$$

Potențialele normale ale metalelor nu se pot determina direct, ci numai în raport cu un electrod de referință, prin măsurarea *t. e. m.* a pilei formate de cei doi electrozi: electrodul de referință de potențial cunoscut și electrodul cu potențial necunoscut.

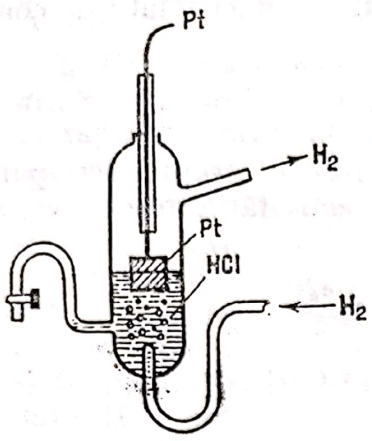
Pentru determinarea potențialelor normale ale metalelor, se ia drept electrod de referință electrodul normal de hidrogen (fig. 7.3) al cărui potențial se consideră convențional egal cu zero.

Electrodul normal de hidrogen este alcătuit dintr-o placă de platină, acoperită electrolitic cu un strat subțire, poros de negru de platină, scufundată într-o soluție de H_2SO_4 $2n$ sau HCl 1,153 n (activitate $a = 1$). Prin soluție se trece un curent de hidrogen pur la 1 atm. Placa de Pt adsoarbe hidrogen pînă la saturație și se comportă ca și cum ar fi alcătuită numai din hidrogen.

Hidrogenul adsorbit de platină se comportă ca un metal care își trimite ionii în soluție, potrivit reacțiilor în echilibru:

$$H_2 \rightleftarrows 2H_{ads} \overset{+2H_2O}{\rightleftarrows} 2H_3O^+ + 2\bar{e}$$

Scanned with OKEN Scanner



7.3. Electrodul normal de hidrogen.

Potențialul electrodului normal de hidrogen se consideră convențional egal cu zero, dacă $P_{H_2} = 1$ atm și $[H^+] = 1$ ion gram/l, respectiv activitatea $a^+_{H_3O^+} = 1$.

Dacă se construiește o pilă alcătuită dintr-un electrod de hidrogen și altul dintr-un metal și se măsoară diferența de potențial la polii elementului galvanic, se obține direct potențialul normal al metalului. Pe această cale s-au determinat potențialele normale ale tuturor metalelor, care aranjate în ordinea mărimii potențialelor lor, au format seria de activitate a metalelor Volta-Beketov.

Metalele plasate înaintea hidrogenului realizează electrozi cu potențiale normale negative (cu potențiale mai mici decît potențialul electrodului de hidrogen), iar cele plasate după hidrogen, pozitive.

Forța electromotoare E a unei pile este diferența dintre pontențialul de electrod al electrodului pozitiv (catod) și al celui negativ (anod):

$$E = e_{catod} - e_{anod}$$

Forța electromotoare a pilei depinde de natura metalelor care formează electrozii și de concentrațiile soluțiilor.

Forța electromotoare a unei pile, de exemplu *pila* Daniel-Iacobi, se calculează din însumarea algebrică a potențialelor de electrod, notînd cu E^0 tensiunea electromotoare standard a pilei:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}.$$

Cînd concentrațiile soluțiilor de la electrozi sînt egale cu unitatea (1 ion gram/l), forța electromotoare a elementului Cu-Zn va fi dată de diferența între potențialele normale ale celor două metale:

$$E = E^0 = e^0_{Cu} - e^0_{Zn} = 0,34 - (-0,76) = 1,10V.$$

Scanned with OKEN Scanner

8.

COROZIUNEA MATERIALELOR

Coroziunea este procesul de *distrugere al metalelor, aliajelor metalice şi în general al materialelor, sub acţiunea mediului înconjurător.* Distrugeri corosive provoacă aerul, apa, gazele de ardere, soluţiile. Ele ajung la pierderi de metal de aproximativ 20 milioane tone/an, reprezentînd 10% din producţia mondială de metal.

În privinţa metalelor, după mecanismul de distrugere se deosebesc trei tipuri de *coroziune: chimică, electrochimică* şi *biochimică.*

1) *Coroziunea chimică,* la suprafaţa metalelor, produsă prin acţiunea gazelor uscate sau a soluţiilor de neelectroliţi (fără apariţie de curent electric). Ascultă de legile cineticii chimice.

2) *Coroziunea electrochimică* se referă la cazurile de coroziune însoţite de trecerea curentului electric, rezultat la interfaţa metal-soluţie de electrolit.

3) *Coroziunea biochimică* ce apare sub influenţa factorilor biochimici.

După *mediul corosiv,* se disting următoarele tipuri de coroziune:

coroziunea atmosferică; coroziune în subteran; coroziune prin curenţi de dispersie; coroziune sub tensiune; biocoroziunea etc.

În funcţie de *aspectul distrugerii,* coroziunea se clasifică:

coroziunea continuă pe întreaga suprafaţă. Ea poate apărea neuniform sau uniform (egal pe toată suprafaţa).

coroziunea locală pe anumite porţiuni ale suprafeţei. Se împarte la rîndul ei în: coroziune *în pete,* coroziune *punctiformă,* coroziunea *sub suprafaţă* sau coroziunea *în plăgi* (la care coroziunea începută la suprafaţă se continuă în profunzimea metalului).

Coroziunea locală duce la pierderi mici de metal, dar este deosebit de primejdioasă, metalele pierzînd rezistenţa mecanică sau devenind casante.

După *caracterul distrugerii în raport cu structura metalului,* se disting: *coroziunea intercristalină* în care metalul este atacat selectiv, la limita dintre cristale; *coroziune fisurată, intercristalină şi transcristalină* (de-a lungul cristalului), ce apare pe direcţia efortului maxim ce acţionează asupra piesei; *coroziunea selectivă* reprezintă corodarea numai a unui component dintr-un aliaj. Exemplu, în anumite medii corosive are loc dezincarea alamei.

Criterii de apreciere a distrugerii prin coroziune

Criteriul calitativ, prin examinarea vizuală sau microscopică.

Criteriul cantitativ, prin evaluarea vitezei procesului de coroziune prin metode gravimetrice, volumetrice şi electrochimice.

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de coroziune se evaluează prin *indicele gravimetric* K_g ce reprezintă variația greutății probei în urma coroziunii unității de suprafață, în unitatea de timp:

$$K_g = \frac{\Delta g}{S \cdot t} = \text{g/m}^2 \cdot \text{h sau mg/dm}^2 \cdot \text{zi},$$

unde Δg este variația greutății probei; S — suprafața; t — timpul.

Procesele volumetrice, utilizează măsurarea cantității de hidrogen degajat sau a cantității de oxigen consumat. Indicele de coroziune volumetric se exprimă în $cm^3/m^2 \cdot zi$, $cm^3/dm^2 \cdot zi$ sau $cm^3/m^2 \cdot h$, din care se poate calcula pierderea sau cîștigul de greutate

Metodele electrochimice evaluează cantitatea de metal corodată, măsurînd curentul electric debitat în acest proces.

8.1. COROZIUNEA CHIMICĂ A METALELOR ȘI A ALIAJELOR

8.1.1. COROZIUNEA ÎN GAZE

Multe *metale și aliaje sub acțiunea oxigenului, acidului clorhidric, hidrogenului sulfurat, oxidului și dioxidului de carbon, a oxizilor sulfului, a clorului* etc., *în stare uscată, la temperatura ambiantă și mai ales la temperaturi ridicate, formează oxizi, sulfuri, săruri și alți produși, care conduc la distrugerea lor.* Dacă la temperaturi joase viteza de coroziune în gaze este neînsemnată, la ridicarea temperaturii această creștere devine periculoasă.

Experiența a arătat că prin *creșterea temperaturii viteza de coroziune a metalelor în gaze se mărește,* corespunzător *ecuației exponențiale a lui* Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}},$$

unde: k este constanta de viteză la coroziune; R — constanta universală a gazelor; A și Q sînt constante ce depind de metal și de agentul corosiv; T — este temperatura absolută.

Concentrația agentului corosiv va influența (ca în orice reacție chimică) viteza de coroziune, dar viteza de coroziune și concentrația agentului corosiv nu sînt direct proporționale.

Coroziunea chimică este de cele mai multe ori o *reacție eterogenă gaz-solid,* deci pentru a studia viteza fenomenului de coroziune, trebuie studiată viteza reacției chimice ce are loc și care din punct de vedere cinetic depinde de viteza de difuziune a reactanților și de capacitatea produsului de reacție de a forma o peliculă mai mult sau mai puțin impermeabilă.

Majoritatea reacțiilor ce au loc la coroziunea chimică sînt reacții cu formare de oxizi. Calea cea mai simplă pentru a putea stabili posibilitatea reacțiilor de oxidare a metalelor, se bazează pe compararea tensiunii de disociere (de descompunere) a produselor de coroziune respectiv a oxidului metalic format P_{MO} și presiunea parțială a oxigenului în fază gazoasă P_{O_2}.

$$M + 1/2O_2 \rightleftharpoons MO$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția se desfășoară în sensul formării oxidului metalic, dacă $P_{O_2} > P_{MO}$ și reacția inversă se desfășoară cu descompunerea oxidului dacă $P_{MO} > P_{O_2}$. Cunoscînd valorile tensiunii de disociere a oxizilor metalici pentru diferite temperaturi și admițînd presiunea parțială a oxigenului constantă (pentru aer $P_{O_2} = 0{,}2$ atm) se pot determina limitele de temperatură la care sînt posibile procesele de oxidare.

Tensiunea de disociere a oxizilor metalici crește cu temperatura astfel că la temperaturi înalte oxizii nu se mai formează. De exemplu, argintul se oxidează la 300 K (temperatura camerei), dar la temperaturi mai mari de 400 K nu se mai oxidează, deoarece $P_{MO} > P_{O_2}$ (0,69 atm față de 0,2 atm).

La temperaturi ridicate de exemplu 2000 K, cuprul devine, de asemenea, neoxidabil, dar majoritatea metalelor (Fe, Pb, Zn, Ni) prezintă chiar la aceste temperaturi superioare punctelor lor de topire tensiuni de disociere a oxizilor mai scăzute decît presiunea parțială a oxigenului și deci reacția de oxidare (coroziune) are loc.

În coroziunea chimică, produsele de coroziune se formează *direct pe acele porțiuni ale suprafeței metalice, care au venit în contact cu mediul corosiv.* De exemplu, la *suprafața metal-aer* se formează pelicule de oxid, a căror grosime depinde de durata de încălzire și de temperatură. Funcție de grosimea lor se disting *pelicule subțiri* (sub 400 Å), *medii* (400—5 000 Å) și *groase* (peste 5 000 Å), ultimele fiind vizibile cu ochiul liber.

Pentru ca *pelicula de coroziune să fie protectoare* (acest produs primar al coroziunii pasivează metalul făcîndu-l rezistent la coroziune), ea *trebuie să fie aderentă, compactă și continuă, lipsită de fisuri și pori.*

Dacă volumul unei molecule gram de combinație chimică rezultată prin coroziune primară, de exemplu al unui oxid, V_{MO}, este mai mare decît volumul unui atom-gram al metalului respectiv, V_M ($V_{MO} > V_M$) este de așteptat să se obțină o *peliculă continuă*, fără fisuri și pori, care oprește difuzia în continuare a oxigenului spre metal. În caz contrar, dacă volumul oxidului produs este mai mic decît volumul metalului generator de peliculă ($V_{MO} < V_M$), *pelicula se fisurează* nu mai este continuă, deci nu mai are calități protectoare.

Raportul dintre volumul oxidului format, V_{MO}, și volumul metalului, V_M, se calculează astfel:

$$V_{MO} = \frac{M}{n \cdot \rho_{MO}} \; ; \quad V_M = \frac{A}{\rho_M}$$

unde: M este masa moleculară a oxidului; n — numărul atomilor de metal din molecula oxidului; ρ_{MO}, ρ_M — densitatea oxidului, respectiv a metalului; A — masa atomică a metalului.

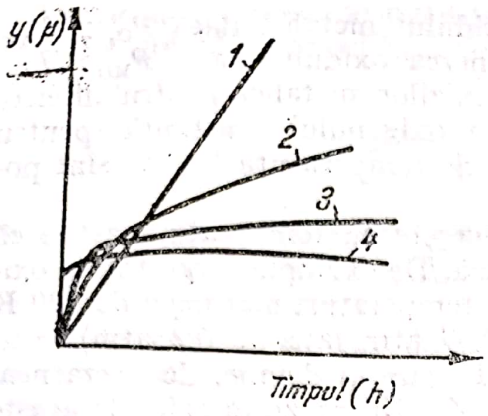
Condiția pentru ca pelicula de oxid să fie protectoare este:

$$\frac{V_{MO}}{V_M} = \frac{M \cdot \rho_M}{A \cdot \rho_{MO} \cdot n} \geqslant 1.$$

Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, care au raportul $\frac{V_{MO}}{V_M} < 1$, *formează pelicule discontinue*, afînate, *cu proprietăți protectoare reduse* și în consecință sînt *ușor corodabile.*

Celelalte metale, pentru care raportul $\frac{V_{MO}}{V_M} > 1$, formează de regulă *pelicule protectoare* (Al, Ti, Cr etc.) și sînt mult mai rezistente la coroziune. Dar

Scanned with OKEN Scanner



8.1. Legile coroziunii la oxidarea metalelor în aer.

această condiție nu asigură întotdeauna formarea unei pelicule anticorosive. Astfel, *fierul, cuprul, staniul,* deși respectă condiția, *pelicula nu este protectoare* deoarece odată cu mărirea volumului la oxidare, apar tensiuni interne ce duc la micșorarea aderenței peliculei de oxid, sau pelicula nu este suficient de elastică pentru a rezista la solicitări mecanice sau la variații bruște de temperatură.

În scopuri practice *interesează viteza cu care un metal se corodează sub acțiunea unui gaz* sau *a altui agent extern.* Aceasta se poate *evalua prin determinarea vitezei de creștere a greutății sau a grosimii stratului de produs format.* Dacă considerăm coroziunea în aer, creșterea peliculelor de oxizi se realizează după *legele liniară, parabolică și logaritmică.*

Legea liniară, căreia i se supun *metalele care nu pot forma pelicule continue de coroziune* $\left(\frac{V_{MO}}{V_M} < 1\right)$. Exemple: metalele alcaline și alcalino-pămîntoase.

În acest caz coroziunea chimică este proporțională cu timpul (fig. 8.1, *curba 1*) cantitatea de oxid crescînd pînă la consumarea metalului:

$$y = k\ t$$

unde y este grosimea peliculei în μ; t — timpul de oxidare în ore și k — constantă proprie fiecărui metal.

Legea parabolică se aplică *metalelor care formează pelicule continue de coroziune,* dar permeabile $\left(\frac{V_{MO}}{V_M} > 1\right)$.

Pelicula constituie o frînă în distrugerea metalului; coroziunea se atenuează în timp, odată cu formarea și îngroșarea peliculei, dar nu se oprește. Variația, grosimii peliculei în funcție de timp are aspectul unei parabole (fig. 8.1, *curba 2*); $y^2 = kt$. Legea parabolică este întîlnită la fier (500—1 100°C), la cupru (300—1 000°C), la nichel etc.

Legea logaritmică se aplică *metalelor care formează pelicule continue impermeabile la coroziune:* Al, Cr, Zn etc.

Între grosimea peliculei de oxid și timp se observă o dependență logaritmică: $y = k \ln t$.

Micșorarea vitezei de creștere a peliculei și deci a procesului de coroziune se datorește în principal îngreunării difuziei oxigenului prin pelicula formată (fig. 8.1, *curbele 3, 4*).

Metalele sînt corodate puternic și specific de gazele fierbinți ca: O_2, CO, CO_2, Cl_2, H_2, HCl. Dacă la această acțiune agresivă se adaugă și micșorarea rezistenței mecanice cu ridicarea temperaturii, problema prezintă mare importanță pentru construcțiile metalice care trebuie să lucreze la temperaturi ridicate. Acțiunea corosivă a gazelor începe la 200—300°C, funcție și de natura reactanților. Pentru aliajele de fier coroziunea se inițiază la 200°C în clor, la 300°C în HCl și la 500°C în SO_2 și NO.

Scanned with OKEN Scanner

Sub acțiunea O_2, CO_2 și a vaporilor de apă supraîncălziți, fontele și oțelurile își micșorează conținutul în carbon *(se decarburează)*, prin descompunerea cementitei după una din reacțiile:

$$Fe_3C + 1/2O_2 \rightleftharpoons 3Fe + CO$$
$$Fe_3C + H_2O \rightleftharpoons 3Fe + CO + H_2$$
$$Fe_3C + 2H_2 \rightleftharpoons 3Fe + CH_4$$
$$Fe_3C + CO_2 \rightleftharpoons 3Fe + 2CO$$

Practic, *decarburarea* se manifestă prin *pierderea rezistenței mecanice și afînarea pieselor de oțel.*

8.2. COROZIUNEA ELECTROCHIMICĂ

Distrugerea metalelor în prezența soluțiilor bune conducătoare de electricitate (electroliți) se numește *coroziune electrochimică.* Soluția și metalul sînt străbătute de un curent electric, generat de procesele electrochimice, care se desfășoară la limita celor două faze.

Mecanismul coroziunii electrochimice este *atribuit activității unor pile galvanice microscopice sau de dimensiuni mai mari,* ai căror anozi localizează distrugerea propriu-zisă pe anumite porțiuni ale suprafeței metalului, în timp ce restul suprafeței, care acționează catodic, rămîne neatacată.

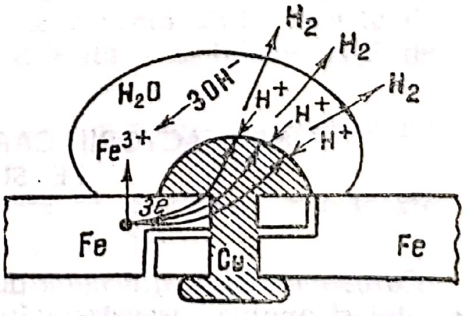
Pilele galvanice apar datorită neomogenităților în compoziția sau structura unui metal, sau ca urmare a contactului între două metale de activități chimice diferite.

Astfel, s-a demonstrat experimental că dizolvarea unei bare de zinc brut, cu diverse impurități metalice se desfășoară mult mai rapid decît a zincului pur. Impuritățile, de obicei metale mai puțin active ca zincul, realizează catozii unor pile locale, iar masa de zinc, anozii. Procesele de electrod fac ca la anod să se dizolve zincul (se corodează), iar la catod se degajă hidrogen, ca urmare a reducerii catodice a ionilor de H^+, din soluțiile acide sau apoase în care are loc coroziunea:

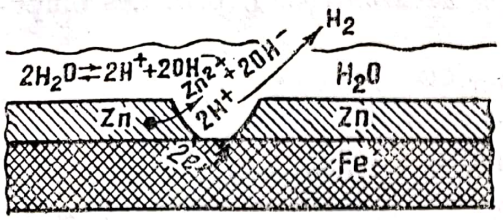
$$(+)2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \rightarrow H_2 \qquad \textit{Reducere catodică}$$
$$(-)Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad \textit{Oxidare anodică}$$

În microelementele sau pilele locale formate, anodul și catodul vin în contact direct, pe suprafața metalică apărînd un număr mare de microanozi și microcatozi. Trecerea curentului electric prin metal, între anozi și catozi, se realizează prin deplasarea electronilor de la porțiunile anodice spre porțiunile catodice.

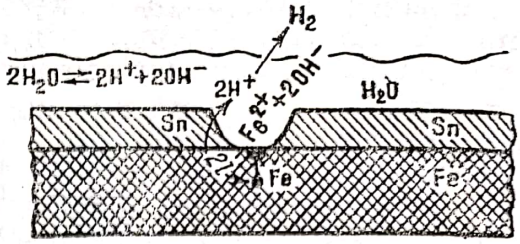
Coroziunea electrochimică poate să aibă loc și pe seama unor pile galvanice cu electrozi de dimensiuni mari. De exemplu, dacă foile de aluminiu ale unui rezervor sînt asamblate cu nituri de cupru sau alamă, cînd rezervorul se umple cu un anumit electrolit, niturile devin catozi, iar foile de aluminiu anozi (și se consumă prin corodare). Sau în cazul cînd două plăci de fier sînt strînse cu un bulon de cupru (fig. 8.2) care în mediul de reacție sau datorită umidității din aer, se



8.2. Coroziunea electrochimică a fierului în prezența cuprului.



8.3. Coroziunea în cazul protecției defectuoase a fierului cu zinc.



8.4. Coroziunea în cazul protecției defectuoase a fierului cu staniu.

acoperă cu o peliculă sau strat de apă, se formează, de asemenea, un element galvanic. Fierul mai activ decît cuprul va prezenta tendința de dizolvare devenind anodul pilei: $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$
iar placa de cupru formează catodul. Ca urmare a disociației electrolitice a apei, în soluție apar ioni H^+ și OH^-; $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$. Echilibrul este cu atît mai mult deplasat spre dreapta cu cît atmosfera este mai impurificată de CO_2, SO_2 etc.

La anod are loc corodarea fierului cu formare de hidroxid de fier (III)

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$

iar la catod se descarcă hidrogenul:

$$H^+ + \bar{e} \rightarrow H \rightarrow 1/2H_2$$

Dacă metalele (de exemplu fierul) sînt acoperite pentru a fi protejate cu alte metale, dacă acoperirea este defectuoasă, cu fisuri, apare coroziune electrochimică, cu consumarea metalului de bază sau a metalului de protecție. Exemplu, în cazul tablei de fier zincată, zincul fiind metal mai activ decît fierul, va forma anodul pilei și se va distruge cu formare de hidroxid, cu ionii OH^- formați de apă (fig. 8.3):

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}; \text{ iar } Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

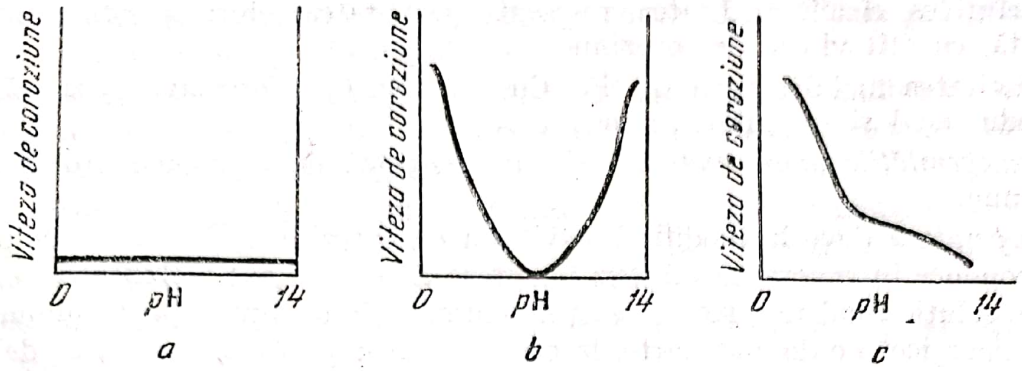
Tabla de fier nu este corodată pînă nu se consumă tot zincul.

În cazul tablei de fier cositorită acolo unde apare o fisură, ca urmare a existenței peliculei de apă, apar procese electrochimice, în care fierul mai activ devine anod și se consumă, iar staniul formează catodul pe care are loc degajarea de H_2 (fig. 8.4). Prin urmare se recomandă ca straturile de protecție să se confecționeze din metale mai puțin nobile (mai active) decît metalul de protejat și să nu prezinte fisuri.

8.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ COROZIUNEA PE SUPRAFEȚE METALICE

Coroziunea este influențată de apariția unor neomogenități la suprafața metalului și anume: *neomogenități ale suprafeței metalice; neomogenități ale mediului corosiv; neomogenități ale unor condiții fizice.*

Scanned with OKEN Scanner



8.5. Influența *p*H-ului soluției asupra vitezei de coroziune a metalelor: *a* — metale nobile; *b* — metale cu oxizi amfoteri; *c* — metale cu oxizi bazici.

Structura și starea suprafeței metalului influențează coroziunea, fiind cunoscut faptul că un metal sau aliaj rezistă cu atît mai bine la coroziune cu cît este mai pur, mai omogen ca structură și cu o suprafață mai bine lustruită. Astfel, dintre diversele tipuri de aliaje, cele mai stabile sînt soluțiile solide, iar dintre acestea suprafețele, cu structură chimică omogenă. Pentru un metal, proeminențele de pe suprafață joacă rol de anozi, astfel încît viteza de coroziune este mai mare pe vîrfuri, muchii și colțuri.

În cazul coroziunii electrochimice la contactul a două metale cu activitate chimică diferită, metalul mai activ chimic funcționează ca anod și se corodează întîi.

Neomogenități ale peliculelor de protecție ale suprafețelor metalice determină apariția coroziunii. De exemplu, în cazul fierului sau aluminiului, porțiunile neacoperite cu pelicule de oxizi funcționează drept anozi, corodîndu-se.

Deformările neomogene și tensiunile interioare ale metalelor influențează, de asemenea, procesul de coroziune. Astfel tabla de fier îndoită sau nituită se corodează mai intens în porțiunile cu tensiune mai mare, acestea funcționînd ca anozi.

Neomogenitățile mediului corosiv se referă la: *concentrații diferite de electrolit; diferențe în concentrația* H^+ (influența *p*H); *concentrații diferite de oxigen* etc. (fig. 8.5).

Atunci cînd electrolitul este un acid și dacă acesta circulă la suprafața unui metal (de exemplu prin țevi de cupru) coroziunea este mai mare în locurile de intrare a soluțiilor proaspete de acizi, metalul fiind aici anodul pilei de concentrație, care se formează.

Influența acidității trebuie privită atît legat de concentrațiile diferite de acid la suprafața metalului cît și de rezistența diferită a metalelor față de acizi.

În diagrama din figura 8.5 se vede că viteza de coroziune a metalelor nu este întotdeauna dependentă de *p*H-ul soluției.

În cazul metalelor nobile (Au, Ag, Pt) viteza de coroziune este foarte mică și practic independentă de valoarea *p*H-ului soluției.

Metalele ai căror oxizi au caracter amfoter (Zn, Al, Sn, Pb) se corodează atît în mediu acid (*p*H = 0—7) cît și în mediu bazic (*p*H = 7—14), ca urmare a solubilității oxizilor atît în acizi cît și în baze.

Scanned with OKEN Scanner

Bineînțeles, cu cît aciditatea, respectiv bazicitatea soluțiilor este mai pronunțată, cu atît viteza de coroziune este mai mare.

Majoritatea metalelor uzuale (Fe, Cu, Ni, Mg, Cd) formează oxizi solubili în mediu acid și insolubili în mediu bazic.

Neomogenitățile unor condiții fizice influențează de asemenea procesul de coroziune.

Temperatura duce la modificarea vitezei de coroziune. Ridicarea temperaturii conduce în general la creșteri în viteza de coroziune; mobilitatea ionilor dintr-o soluție fiind mai mare, reacțiile chimice de la suprafața metalului vor fi mai energice. Pe de altă parte, la creșterea temperaturii, cantitatea de oxigen dizolvată în electrolit scade, astfel că viteza de coroziune prin oxidare scade (funcție și de efectul peliculelor protectoare de oxizi).

S-a constatat că diferențele de temperatură în diferite puncte a unor instalații sau piese metalice, conduc la mărirea coroziunii. Cazanele de aburi, refrigerentele, schimbătoarele de căldură sînt corodate mai mult în porțiunile mai calde, acestea funcționînd ca anozi.

Lumina distribuită neuniform duce de asemenea la o mărire a vitezelor de coroziune, porțiunile luminate mai intens funcționînd ca anozi ai pilelor electrochimice formate.

Cîmpurile electrice neuniforme conduc și ele la formarea unor zone anodice și catodice în metal, aceasta avînd ca efect o accentuare a coroziunii în porțiunile anodice.

8.4. METODE DE PROTECȚIE ÎMPOTRIVA COROZIUNII METALELOR

Cunoscînd condițiile în care trebuie să funcționeze o piesă sau o instalație metalică este necesar ca încă de la proiectare să se facă o *alegere rațională a materialelor de construcție, a tipului de construcție* (pe cît posibil fără îmbinări, suduri) și a *procesului tehnologic* (condițiile de exploatare să fie cît mai uniforme). Materialele metalice vor fi folosite ca atare, prelucrate sau aliate, știind că rezistența la coroziune este mărită prin prelucrări mecanice sau chimice. Rezistența la coroziune este cu atît mai mare în cazul metalelor, cu cît au structuri mai omogene (metale pure sau aliaje de tip soluție solidă) și cu cît suprafața este mai fin prelucrată.

Oțelurile speciale, metalele mai puțin active chimic și cu un grad sporit de prelucrare prezintă costuri ridicate, astfel încît pentru construcțiile obișnuite se folosesc metale uzuale, care trebuie protejate împotriva coroziunii.

Cauzele coroziunii fiind variate și *metodele de protecție prezintă o gamă destul de largă*, cele mai importante fiind: *acoperirea metalului cu straturi protectoare; prelucrarea mediului corosiv; aplicarea de metoae electrochimice.*

Protecția aparatelor sau construcțiilor metalice cu straturi protectoare se realizează: prin acoperiri cu un alt strat de metal mai rezistent la coroziune sau un strat de substanță neorganică sau organică. Straturile metalice protectoare pot fi depuse prin: *galvanizare* (depuneri electrolitice de Zn, Cd, Cu, Ni, Cr, Sn etc.); *cufundarea pieselor de protejat în baie de metal topit* (Zn, Sn, Pb); *metalizare* cu Al, Zn, Sn, Pb, Cu, Ni, unele aliaje cu bronz și oțeluri inoxidabile; *depuneri prin difuziune sau placare* etc.

Scanned with OKEN Scanner

Straturile de natură neorganică sînt formate din pelicule protectoare de oxizi, fosfaţi, cromaţi sau emailuri.

Peliculele de oxizi se obţin prin tratarea suprafeţei metalice cu oxidanţi, sau prin oxidare electrochimică (realizată prin legarea piesei de protejat la anodul unei celule electrochimice).

Fosfatarea constă în formarea pe suprafaţa obiectelor metalice a unei pelicule protectoare de fosfat metalic, obţinută prin introducerea metalului în soluţii acide de fosfaţi de fier, zinc sau mangan.

Emailarea constă în depunerea de straturi vitrificate opace (silicaţi, sticle), pe suprafaţa metalică de protejat.

Acoperirea cu pelicule organice: lacuri şi vopsele, cauciuc natural şi sintetic, răşini şi materiale plastice, se aplică atît construcţiilor metalice expuse la coroziunea atmosferică (poduri, conducte), cît şi acelora aflate sub influenţa unor agenţi chimici (rezervoare de acizi sau alte substanţe puternic corosive).

Coroziunea poate fi micşorată şi prin *diminuarea caracterului agresiv al mediului* realizată prin: *dezaerarea, dezoxigenarea* sau *desulfurarea agentului* care produce corodarea; — prin reglarea *p*H-ului; — prin adăugarea de *inhibitori de coroziune.*

Inhibitorii de coroziune sînt substanţe minerale sau organice care micşorează sau opresc coroziunea. După modul de acţiune ei se împart în *inhibitori anodici, catodici sau de adsorbţie.*

Inhibitorii anodici sînt: *substanţe oxidante* (azotaţi, cromaţi), care micşorează dizolvarea anodică, prin polarizarea anodului spre un potenţial mai pozitiv (metalul se comportă ca un metal mai nobil); *substanţe ce formează pelicule aderente* (Na_2CO_3, Na_2HPO_4), protejînd astfel porţiunile anodice.

Inhibitorii catodici sînt substanţele care *protejează spaţiile catodice,* prin *depunerea de precipitate greu solubile* (hidroxizi sau carbonaţi, în cazul inhibitorilor ce conţin săruri de: Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}) sau prin *formarea unor pelicule protectoare* de mercur, atunci cînd se folosesc ca inhibitori săruri de mercur.

Inhibitorii de adsorbţie se adsorb atît pe porţiunile anodice cît şi pe cele catodice ale construcţiei metalice, micşorînd sau oprind ambele procese de electrod.

Dintre *inhibitorii anorganici,* hexametafosfatul de sodiu dă rezultate bune în diminuarea coroziunii oţelurilor şi fontelor.

Inhibitorii de natură organică sînt unele substanţe coloidale, săpunuri insolubile de metale grele, compuşi organici cu azot sau sulf (anilina, etilamina, *para*-fenilendiamina, tioureea, feniltioureea), sau reziduurile petroliere sulfonate.

Metodele electrochimice de protecţie se bazează pe schimbarea potenţialului metalului de protejat, prin polarizarea anodului (încărcat negativ) spre valori mai pozitive *(protecţie anodică),* sau prin polarizarea catodului spre valori mai negative *(protecţia catodică).*

Protecţia catodică poate fi realizată prin metoda anozilor de sacrificiu sau prin metoda curentului exterior.

Metoda cu anozi protectori constă în legarea la construcţia metalică de protejat a unor plăci sau bare dintr-un metal cu potenţial mai negativ (Zn, Mg);

Scanned with OKEN Scanner

acestea devin anozii consumabili, iar restul instalației capătă rol de catod și nu este corodată.

Protecția catodică cu curent exterior, constă în legarea construcției metalice la polul negativ al unei surse de curent continuu. Construcția metalică se transformă în catod necorodabil. Metoda se aplică în special conductelor și cablurilor subterane, rezervoarelor și instalațiilor metalice îngropate în pămînt, ca și schimbătoarelor de căldură și condensatoarelor.

Protecția anodică se realizează prin legarea metalului de protejat la polul pozitiv al unei surse exterioare de curent continuu, prin acest procedeu constatîndu-se o pasivare la coroziune a construcției metalice. Procesul de pasivare nu este bine cunoscut, dar rezultatele sînt deosebit de bune în cazul vaselor de reacție din oțel inoxidabil, cu soluții puternic corosive din industria chimică (H_2SO_4, NaOH etc).

Scanned with OKEN Scanner

9.

FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ

9.1. FENOMENE SUPERFICIALE GENERALE

9.1.1. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

Straturile de molecule care se găsesc la limita de separaţie a două faze, posedă proprietăți deosebite față de moleculele din interiorul fazelor. Dacă considerăm suprafața ce desparte un lichid de vaporii săi, moleculele de pe această suprafață vor fi atrase numai lateral sau spre interiorul lichidului (atracțiile suferite din partea moleculelor din faza gazoasă sînt neglijabile, datorită distanțelor intermoleculare mari). În stratul superficial forțele de atracție nu sînt total compensate și apare o rezultantă a forțelor, orientată spre interiorul lichidului. *Suprafața de separaţie a fazelor este întotdeauna anizotropă* (stare bidimensională sau necompensată), rezultanta forțelor fiind întotdeauna îndreptată perpendicular pe suprafață.

Moleculele din interiorul lichidului (în stare tridimensională, compensată) *suportă din partea moleculelor înconjurătoare atracţii de mărime egală și dirijate simetric,* astfel încît *rezultanta* este *nulă (moleculele sînt înconjurate de un mediu izotrop).*

Existența acestor forțe moleculare, care pentru stratul superficial prezintă o rezultantă îndreptată spre interiorul lichidului, are ca efect *micșorarea spontană a suprafeţei,* urmare a acestei tendințe de micșorare a suprafeței pînă la o valoare minimă (asemănător cu o membrană elastică care tinde să se strîngă) face ca, *pentru cantităţi foarte mici de lichid, suprafaţa să devină sferică.*

Din punct de vedere termodinamic, caracterul spontan al micșorării suprafeţei lichidului indică existența unei *energii superficiale libere,* egală cu lucrul forțelor ce solicită moleculele de la suprafață. Energia liberă a unității de suprafață se numește *tensiune superficială* σ, definită ca lucrul mecanic (exprimat în ergi $=$ dine·cm) efectuat pentru învingerea forțelor de atracție spre interiorul lichidului, pentru mărirea izotermă și reversibilă a suprafeței lichidului cu un cm^2.

Tensiunea superficială fiind lucrul mecanic pe unitatea de suprafață se exprimă în dine/cm ($=$ dine·cm/cm^2).

Valoarea tensiunii superficiale variază în limite largi în funcție de natura lichidului și de natura celeilalte faze cu care vine în contact (la temperatură constantă). Deci, ea este determinată atît de forțele interioare intermolecu-

Scanned with OKEN Scanner

lare ale lichidului *(forțe de coeziune)* cît și de forțele de interacțiune cu moleculele celeilalte faze *(forțe de adeziune)*.

Tensiunea superficială a unui lichid are valoare maximă la limita cu vidul, cu aerul, cu vaporii proprii, sau alt gaz, deoarece acțiunea de compensare a fazei gazoase este minimă (exemplu, pentru apă la 20°C, $\sigma = 73$ dine/cm).

Tensiunea superficială este cu atît mai mică, cu cît forțele de adeziune dintre cele două faze în contact sînt mai mari (compensarea este mai mare). Exemplu, tensiunea interfacială a apei la 20°C (în dine/cm) la limita cu hexanul, benzenul, cu cloroformul, sau eterul etilic este de: 51,5; 33; 27,7, respectiv 10 dine/cm.

În cazul substanțelor cu molecule asociate tensiunea superficială este mai mare, forțele de coeziune intermoleculare fiind mai puternice. Spre deosebire de lichidele asociate, *lichidele neasociate* cum sînt hidrocarburile, *au valori scăzute ale tensiunilor superficiale* (benzenul 29 dine/cm; hexanul 17 dine/cm).

Legat de mărimea forțelor intermoleculare se constată că *lichidele care au temperatura de fierbere ridicată,* prezintă *valori ridicate ale tensiunilor superficiale* (forțele de coeziune sînt mai puternice).

Tensiunea superficială a lichidelor este influențată puternic de temperatură. Pe măsură ce temperatura crește tensiunea superficială scade; ea devine egală cu zero la temperatura critică, cînd dispare diferența între faza lichidă și gazoasă (nu mai există un strat superficial).

Pentru lichidele neasociate (fig. 9.1) tensiunea superficială variază liniar cu temperatura, conform relației:

$\sigma_t = \sigma_0 (1 + \alpha t)$ unde α este un coeficient cu valoare negativă definit prin ecuația: $\left(\alpha = \frac{d\sigma}{dt} \cdot \frac{1}{\sigma_0}\right)$.

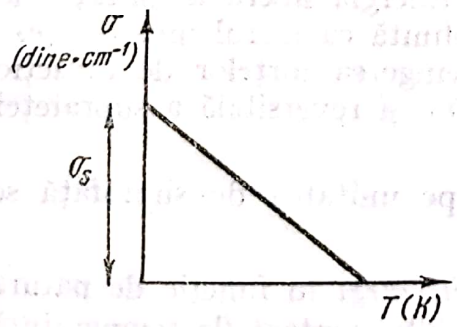
Pentru a elimina această variație cu temperatura, în unele calcule se folosește o altă mărime caracteristică a substanțelor, care include tensiunea superficială, dar care este practic independentă de temperatură. Acest parametru P numit *parachor* se poate calcula:

— fie *din date experimentale* din relația: $P = \frac{M}{\rho} \cdot \sigma^{1/4}$

unde: M este masa moleculară a lichidului și ρ este densitatea lichidului;

sau $P = V \cdot \sigma^{1/4}$ unde: $V = \frac{M}{\rho}$ = volumul molar al lichidului.

— fiind o *proprietate aditivă-constitutivă,* se poate calcula *ca sumă din incrementele atomice și structurale* (funcție de natura legăturilor chimice: dublă, triplă, coordinativă etc.) și factorii de tensiune legați de anumite elemente de structură. De exemplu, pentru calcularea parachorului benzenului se iau din tabele următoarele valori ale parachorului atomic, incremente și factori de tensiune: Carbon ... 4,8; Hidrogen ... 17,1; inel de șase atomi... 6,1; legătură dublă... 23,2.



9.1. Scăderea tensiunii superficiale a lichidelor cu temperatura.

$$P = 6 \times 4,8 + 6 \times 17,1 + 6,1 + 3 \times 23,2 = 207,1$$

sau $P = \frac{78}{0,88} \cdot 29^{1/4} \simeq 200.$

Faptul că straturile superficiale au proprietăți diferite față de straturile interioare ale

fazelor, prezintă o deosebită importanță în studierea sistemelor disperse (coloizi, emulsii), deosebit de importante pentru aplicațiile legate de țiței.

Tensiunea superficială la limita fazelor soluție-aer sau vapori proprii este influențată de natura solutului și de concentrația acestuia. *Pentru lichidele pure*, compoziția chimică este aceeași în stratul superficial și în adîncime, astfel că tensiunea superficială la o anumită temperatură este o mărime riguros determinată, care caracterizează lichidul respectiv.

În cazul soluțiilor, compoziția chimică, respectv concentrația de substanță dizolvată, este diferită în stratul superficial, față de restul soluției.

Dacă notăm cu σ tensiunea superficială a soluției și cu σ_0 tensiunea superficială a dizolvantului pur, pot apărea trei cazuri în funcție de natura substanțelor:

1) $\sigma = \sigma_0$, cînd *substanța dizolvată nu modifică tensiunea superficială a dizolvantului*. Este un caz foarte rar întîlnit, de exemplu la soluțiile apoase de zahăr;

2) $\sigma > \sigma_0$, cînd *substanța dizolvată mărește tensiunea superficială a dizolvantului*, de exemplu în soluțiile apoase de electroliți (săruri, acizi tari, baze tari);

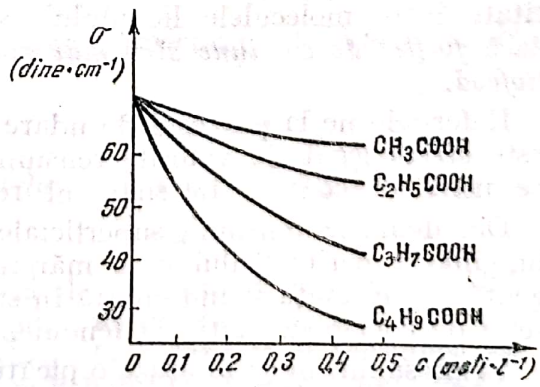
3) $\sigma < \sigma_0$, adică *substanța dizolvată micșorează tensiunea superficială a dizolvantului*, caz frecvent întîlnit la soluțiile apoase de substanțe organice cu structură polar-nepolară.

În primele două cazuri, substanțele se numesc *substanțe superficial inactive*, iar în ultimul caz, *substanțe superficial active*. Împărțirea aceasta este arbitrară, dizolvantul folosit fiind apa cu o valoare σ_0 foarte mare. Dacă se folosește ca dizolvant alt lichid cu o valoare σ_0 mai mică (exemplu alcool sau eter), împărțirea aceasta în substanțe superficial active sau inactive poate fi diferită.

În cazul substanțelor superficial active față de dizolvantul apă, variația tensiunii superficiale a soluției σ, în funcție de concentrația c, nu este o variație liniară, ca urmare în special a faptului că în stratul superficial concentrația solutului este diferită de cea din soluție. Curbele $\sigma = f(c)$, ilustrează scăderea tensiunii superficiale cu concentrația de substanță superficial activă (fig. 9.2). De exemplu, în cazul soluțiilor de acizi organici, la concentrații mici de acizi în apă, modificările asupra tensiunii superficiale sînt mari, iar în soluții concentrate de acizi, modificările asupra tensiunii superficiale devin neglijabile.

Mărimea negativă a derivatei $-\frac{d\sigma}{dc}$ a fost numită *activitatea superficială a substanței dizolvate* $\left(\text{pentru substanțele superficial active} -\frac{d\sigma}{dc} > 0\right)$.

Potrivit *regulii lui* T r a u b e, în seria omoloagă a acizilor grași normali, activitatea superficială $-\frac{d\sigma}{dc}$ față de apă, crește aproximativ de 3,2 ori pentru fiecare grupă CH_2. Acest lucru este valabil și pentru alte soluții de lichide polare în apă (alcooli, amine), în funcție de creșterea catenei hidrocarbonate.



9.2. Curba $\sigma = f(c)$ pentru acizi organici.

Pentru calcularea tensiunii superficiale a unei soluții, în funcție de concentrația c de solut, se poate folosi *relația empirică* a lui B. A. Șișkovski (1908):

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln (1 + Ac),$$

în care c este concentrația de substanță tensioactivă în moli/l, iar B o constantă care depinde puțin de natura substanței superficial active, fiind puțin modificată pentru o serie omoloagă.

În schimb A este o mărime ce se modifică mult și în mod regulat în seria omoloagă, astfel că pentru doi termeni succesivi este valabilă relația dată prin *regula lui* Traube, în cazul acizilor organici:

$$\frac{An + 1}{An} \simeq 3,2.$$

În cazul a două lichide nemiscibile sau parțial miscibile, la suprafața lor de separare va apărea o tensiune interfacială σ_{AB}.

Dacă notăm cu σ_A și σ_B tensiunile superficiale ale lichidului A saturat cu componentul B, respectiv a lichidului B saturat cu componentul A și alegem astfel ca $\sigma_A > \sigma_B$, valoarea tensiunii interfaciale se calculează cu o bună aproximație, după *regula lui* Antonov, ca diferență a tensiunilor superficiale:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A - \sigma_B.$$

De exemplu, în cazul *n*-hexanului tensiunea interfacială față de apă (la 20°C), determinată experimental este 51,1 dine/cm. Aplicînd regula amintită: $\sigma_{AB} = 73 - 17 = 56$ dine/cm, se găsește o valoare apropiată.

Tensiunea superficială sau interfacială la limita fazei solide are o *importanță practică deosebită în procesul de umectare a solidelor de către lichide, în dezintegrarea mecanică a rocilor sub acțiunea lichidelor care le umectează, în procesele de flotație a minereurilor* etc.

Prin *umectare* se înțelege fenomenul care are loc la atingerea unui corp solid cu un lichid. Anumite lichide udă suprafața unui corp solid, pe cînd altele nu o udă. De exemplu apa udă sticla, dar nu și metalele, pe cînd în cazul mercurului este invers.

Suprafețele udate de un anumit lichid se numesc *liofile*, iar cele care nu sînt udate, liofobe. Dacă lichidul este apa, suprafața umectată este hidrofilă, iar cea neudată hidrofobă.

Dacă *forțele de atracție (intermoleculare) între moleculele lichidului și solidului*, denumite și *forțe de adeziune, sînt mai mari decît forțele de coeziune*, exercitate între moleculele lichidului, *suprafața solidă este liofilă*. În schimb, dacă *forțele de coeziune sînt mai mari decît cele de adeziune, suprafața este liofobă*.

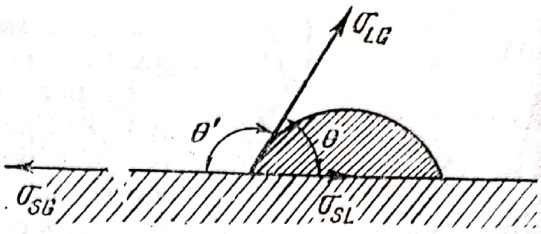
Referindu-ne la procesul de udare a corpurilor solide, constatăm că acesta este strîns legat de valorile tensiunilor superficiale și interfaciale a fazelor ce intră în contact în sistemul respectiv.

Din definiția tensiunii superficiale, ca forță ce se exercită pe unitatea de lungime a perimetrului care mărginește suprafața interfazică, forță tangentă la suprafață și îndreptată în sensul micșorării suprafeței, se pot trage o serie de concluzii relativ la fenomenul de umectare.

Să presupunem că se așază o picătură de lichid pe o suprafață solidă liofilă (apă pe sticlă), astfel încît apar trei faze în contact: lichidul, vaporii săi

Scanned with OKEN Scanner

saturați și solidul (fig. 9.3). *Cu cît caracterul liofil al solidului este mai mare*, deci cu cît *capacitatea de udare a solidului de către lichid este mai mare*, cu atît *suprafața de contact dintre solid și lichid crește* și deci *perimetrul de umectare este mai mare*.



9.3. Picătura de lichid pe o suprafață solidă liofilă.

La limita celor trei faze în contact (solid-lichid-gaz), suprafețele lor de separație se caracterizează prin *trei valori ale tensiunilor superficiale*: σ_{LG} — *tensiunea superficială la limita lichid-gaz;* σ_{SG} — *pentru suprafața de separație solid-gaz* și σ_{SL} — *pentru suprafața solid-lichid*. Aceste tensiuni superficiale se manifestă pe unitatea de lungime a perimetrului de umectare și sînt tangente la suprafețele de separație respective.

Dacă sistemul este în echilibru, rezultanta tensiunilor superficiale sau interfaciale, la limita de separare a fazelor trebuie să fie nulă:

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cdot \cos\theta$$

În calculul rezultantei tensiunilor superficiale, σ_{LG} intervine prin proiecția sa pe planul solidului.

Valoarea unghiului θ, numit *unghi marginal, unghi periferic* sau *unghi de racord* va fi dată de *relația* Young-Laplace:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}.$$

Relația arată că atunci cînd picătura este în echilibru, unghiul de racord depinde numai de natura suprafețelor de separație (de natura interacțiilor intermoleculare, care dau valorile lui σ) și este independent de mărimea picăturii.

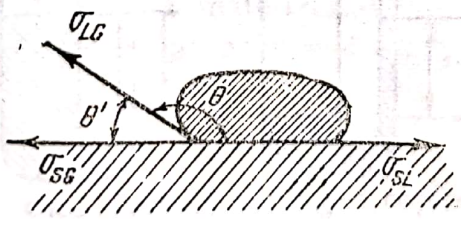
Unghiul de racord θ (respectiv $\cos\theta$) *este o măsură a umectării. Pentru suprafețele liofile:* $0° < \theta < 90°$ respectiv $1 > \cos\theta > 0$, ceea ce se realizează cînd $\sigma_{SG} \geqslant \sigma_{SL}$.

În cazul în care interacțiunile dintre moleculele lichidului sînt mai mari decît forțele de interacțiune solid-lichid, solidul este *liofob*, iar lichidul nu udă solidul. Picătura așezată pe suprafața solidului se strînge (fig. 9.4), formînd un unghi $\theta > 90°$.

Pentru suprafețele liofobe $\sigma_{SL} > \sigma_{SG}$ și unghiul de racord are valorile:

$$90° < \theta < 180° \quad (0 > \cos\theta > -1).$$

O altă mărime ce caracterizează procesul de umectare este *tensiunea de adeziune* τ, definită de Freundlich:



9.4. Picătura de lichid pe o suprafață solidă liofobă.

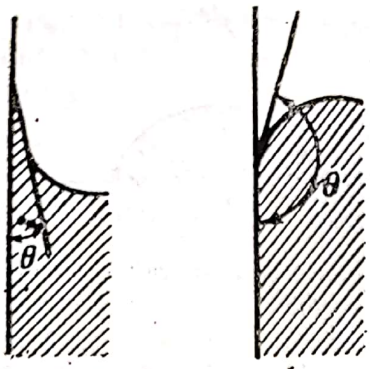
$$\tau = \sigma_{LG} \cdot \cos\theta,$$

sau din *relația* Young-Laplace:

$$\tau = \sigma_{SG} - \sigma_{SL}.$$

Tensiunea de adeziune τ, reprezintă deci diferența între tensiunea superficială a solidului față de faza gazoasă și tensiunea sa la limita cu lichidul *(tensiunea interfacială)*.

Scanned with OKEN Scanner



9.5. Menisc:
a — concav; *b* — convex.

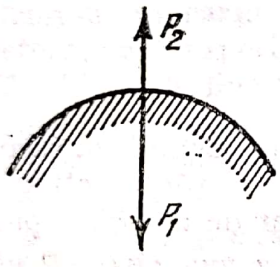
Pentru *suprafețele liofile tensiunea de adeziune* este *pozitivă*, iar pentru *suprafețele liofobe este negativă*.

Pe baza fenomenului de umectare, se poate explica și faptul că suprafața liberă a unui lichid se curbează pe lîngă peretele vasului (fig. 9.5). Dacă *peretele este umectat de lichid, meniscul privit din interiorul fazei gazoase este concav* și $\theta < 90°$, iar tensiunea de adeziune $\tau > 0$. În schimb, *lichidul care nu udă peretele vasului, formează un menisc convex*, cu $\theta > 90°$ și $\tau < 0$.

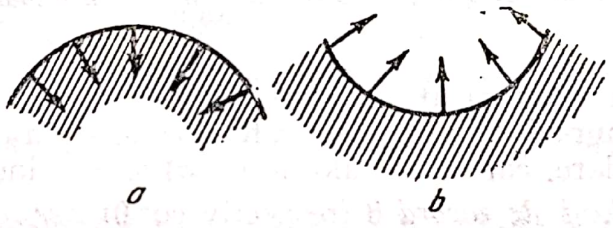
9.1.2. FENOMENE DE CAPILARITATE

Studiul umectării a arătat că uneori suprafețele libere ale lichidelor pot fi curbe, iar stratul superficial este similar unei membrane elastice curbate. Această membrană nu suportă aceeași presiune pe ambele fețe ale ei; presiunea este mai mare în partea concavă deoarece membrana tinde să-și reia în mod spontan forma plană. Între cele două fețe ale membranei apare un *salt de presiune* (fig. 9.6)

În consecință, *orice suprafață de separație curbă, exercită asupra lichidului o presiune suplimentară față de cea pe care o suportă lichidul cu suprafață plană.* Această presiune suplimentară este egală cu diferența $P = p_1 - p_2$ (fig. 9.7).



9.6. Saltul de presiune între fețele membranei lichide.

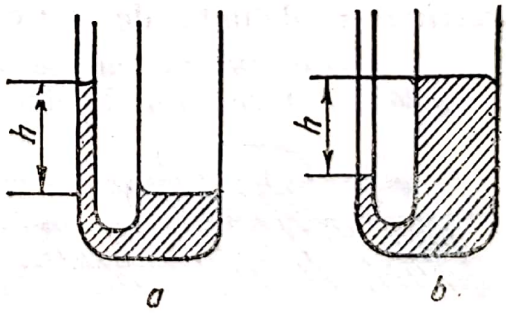


9.7. Presiunea suplimentară pe o suprafață de lichid:
a — convexă; *b* — concavă.

Pentru tuburile foarte subțiri (tuburi capilare), această presiune suplimentară se numește *presiune capilară* P_c.

Studierea presiunii capilare ($P_c = P_1 - P_2$), ce reprezintă diferența între presiunile celor două părți (interioară și exterioară) ale membranei curbate din tubul capilar, este necesară pentru înțelegerea unui șir de fenomene proprii sistemelor cu un grad de dispersie ridicat și care poartă numele de *fenomene capilare.*

Să presupunem că într-un tub în formă de **U** (fig. 9.8), care are una din ramuri suficient de largă, iar cealaltă îngustă, se introduce un lichid ce udă pereții vasului. Contrar principiului vaselor comunicante, lichidul se urcă în ramura îngustă; are loc *ascensiunea capilară.*

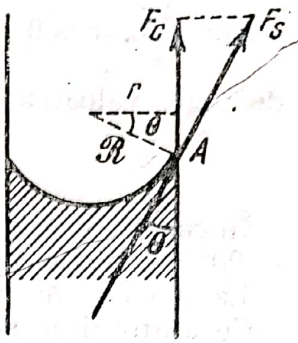


9.8. Ascensiunea (*a*) și descensiunea capilară (*b*).

Scanned with OKEN Scanner

Dimpotrivă, dacă lichidul nu umectează pereții vasului se produce o *descensiune (coborîre) capilară.*

În ramura largă, considerînd că practic meniscul este plan, presiunea capilară este nulă ($P_c = 0$). În capilar însă, meniscul este concav (*a*) sau convex (*b*), după cum lichidul umectează sau nu peretele.



9.9. Capilar cu lichid care udă peretele.

Presiunea capilară este echilibrată în ambele cazuri, de presiunea hidrostatică a lichidului:

$$P_c = h \cdot \rho \cdot g$$

unde: h este denivelarea coloanelor de lichid; ρ — densitatea lichidului; g — accelerația gravitațională.

Dar presiunea capilară a lichidelor este legată de tensiunea lor superficială. Să considerăm în cazul ascensiunii capilare, că meniscul lichidului din tubul capilar (fig. 9.9) de rază r, are o formă de calotă sferică de rază $\mathcal{R}$ (lichidul udînd pereții tubului). Unghiul de racord poate fi scos din triunghiul format de cele două raze și de perete:

$$\mathcal{R} = \frac{r}{\cos\theta}, \quad r = \mathcal{R} \cdot \cos\theta$$

Forța superficială F_S în punctul A va fi reprezentată printr-un vector tangent la suprafața lichidului, deci unghiul între această tangentă și peretele capilarului va fi tot unghiul de racord θ.

Prin definiția tensiunii superficiale ca forță superficială corespunzătoare unei suprafețe cu un contur de 1 cm, rezultă că forța superficială pe întregul contur va fi:

$$F_S = 2\pi r \cdot \sigma.$$

Forța capilară F_C, care determină ascensiunea lichidului în tub, este dată de proiecția forței superficiale F_S pe peretele tubului.

$$F_C = F_S \cdot \cos\theta = 2\pi r \sigma \cdot \cos\theta.$$

Presiunea capilară P_C, fiind egală cu forța capilară pe unitatea de suprafață:

$$P_c = \frac{F_C}{\pi r^2} = \frac{2\pi r \sigma \cos\theta}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{r} \cdot \cos\theta.$$

Rezultă *că presiunea capilară este direct proporțională cu tensiunea superficială a lichidului și invers proporțională cu raza capilarului;* ea nu depinde de natura materialului din care este confecționat tubul capilar.

Înlocuind pe $r = \mathcal{R}\cos\theta$ se ajunge la *relația lui* Laplace:

$$P_C = \frac{2\sigma}{\mathcal{R}} = C \cdot \sigma,$$

care arată că presiunea capilară este proporțională cu tensiunea superficială σ și cu curba suprafeței $C = \frac{2}{\mathcal{R}}$.

Scanned with OKEN Scanner

Dar: $\frac{2\sigma}{r} \cdot \cos\theta = h \cdot \rho \cdot g$,

de unde valoarea h a denivelării capilare va fi:

$$h = \frac{2\sigma}{r \cdot \rho \cdot g} \cdot \cos\theta = \frac{2\sigma}{\mathcal{R} \cdot \rho \cdot g} \cdot$$

În cazul ascensiunii capilare (cînd pereții sînt umectați de lichid), $0° < \theta < 90°$, respectiv $1 > \cos\theta > 0$ și $h > 0$.

La descensiune capilară $90° < \theta < 180°$, astfel că $h < 0$.

Cu ajutorul acestei relații se poate calcula și tensiunea superficială a lichidelor, considerînd cazul limită pentru care $\theta = 0$, deci: $\sigma = \frac{r h \rho g}{2}$.

Așa cum s-a arătat, datorită tensiunii superficiale, o suprafață curbă exercită asupra lichidului o presiune diferită față de cazul suprafețelor plane. Dacă considerăm moleculele de lichid sferice, este evident că o moleculă învăluită de faza lichidă va interacționa cu aceasta în mod diferit, în funcție de forma suprafeței lichidului.

În cazul unei suprafețe convexe contactul dintre lichid și o moleculă din stratul superficial se realizează pe o suprafață mai mică decît pentru lichidul cu suprafață plană; iar pentru suprafețele concave, pe o suprafață mai mare.

Rezultă că, pentru suprafețele convexe, forțele de coeziune exercitate asupra moleculelor din stratul superficial sînt mai slabe decît pentru suprafețele plane. Lichidele își vor modifica în consecință tensiunea (presiunea) de vapori.

Din valorile presiunilor capilare se poate evalua în mod cantitativ creșterea presiunii de vapori în cazul suprafețelor convexe și scăderea presiunii de vapori în cazul lichidelor cu suprafață concavă (comparativ cu a lichidului cu suprafață plană).

Dacă considerăm de exemplu un tub în formă de U, în care unul din brațe este un tub capilar, am văzut că dacă meniscul este concav (lichidul udă peretele), are loc ascensiunea capilară. Să notăm cu P_0 tensiunea de vapori a lichidului în ramura largă și cu P a lichidului din capilar. Faptul că nivelul lichidului în ramura îngustă este mai ridicat ne indică o scădere a tensiunii sale de vapori, față de cea a lichidului din ramura largă. Această scădere a tensiunii de vapori este redată de *legea barometrică a lui* Laplace:

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

unde:

$$h = \frac{2\sigma}{\mathcal{R} \cdot \rho \cdot g} = \frac{2\sigma}{r \cdot \rho \cdot g} \cdot \cos\theta,$$

M este masa moleculară a lichidului; g — accelerația gravitațională; h — creșterea nivelului de lichid în capilar; R — constanta universală a gazelor; T — temperatura absolută; P — tensiunea de vapori a lichidului cu suprafața concavă; P_0 — tensiunea de vapori a lichidului cu suprafața plană; $\mathcal{R}$ — raza calotei sferice formată de meniscul lichidului.

Prin logaritmare se obține:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{M}{RT\rho} \cdot \frac{2\sigma}{\mathcal{R}} = -\frac{M}{RT\rho} \cdot \frac{2\sigma}{r} \cdot \cos\theta.$$

Ultima expresie descrie *legea lui* Thomson, care arată că scăderea tensiunii de vapori P a unui lichid cu suprafață concavă, față de valoarea P_0

Scanned with OKEN Scanner

a lichidului cu suprafață plană este logaritmică și cu atît mai pronunțată cu cît este mai mică raza de curbură $\mathscr{R}$.

Dacă scriem relația de mai sus pentru două capilare de raze diferite, udate de același lichid, raportul tensiunilor lor de vapori P_1 și P_2 va fi:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{M}{RT} \cdot \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Se vede că: $P_2 > P_1$ atunci cînd $r_2 > r_1$, deci tensiunea de vapori în capilarele mai înguste este mai mică decît în capilarele mai largi, pentru un același lichid care udă pereții. Acest fapt explică condensarea vaporilor în capilarele materialelor poroase.

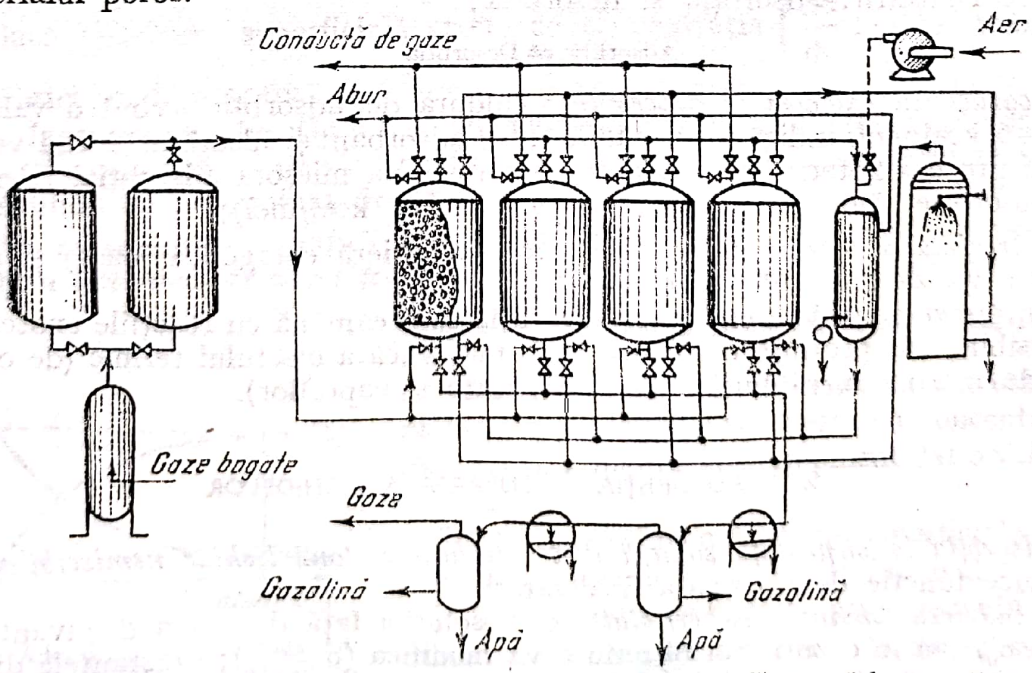
Dacă considerăm un fascicul de capilare de diferite grosimi, în contact cu vaporii saturați ai unui lichid ce udă capilarul, tensiunea de vapori fiind mai mică, în capilarele înguste va începe o *condensare capilară a lichidului*. Vaporii vor condensa la început în capilarele mai înguste și apoi, după ce s-au umplut cu lichid, vor condensa în capilarele mai largi.

În cazul unui capilar dintr-un material poros în părțile înguste ale porilor, lichidul formează un menisc cu curbură mai accentuată, unde tensiunea de vapori a lichidului este diminuată. La anumite temperaturi și presiuni în capilar începe procesul de condensare, care continuă pînă ce lichidul ajunge la deschiderea porului, unde suprafața devenind practic plană, condensarea încetează.

Dacă suprafața liberă a lichidului este convexă (lichidul nu udă peretele) în capilare se produce o *descensiune*, deci tensiunea de vapori a lichidului este mai ridicată decît pentru o suprafață plană, conform relației:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{M}{RT} \cdot \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Ecuația fiind cu semnul plus, concluziile sînt opuse acelora de la suprafețele concave. Rezultă că dacă lichidul nu udă porii capilarelor nu se produce condensarea capilară ci fenomenul invers: în mod spontan lichidul distilă din capilarele subțiri în capilare din ce în ce mai largi, pînă părăsesc complet materialul poros.



9.10 Schema instalației de dezbenzinare a gazelor de sondă pe cărbune activ.

Scanned with OKEN Scanner

Condensarea capilară are loc de exemplu la adsorbția pe cărbune a hidrocarburilor mai grele din gazele de sondă (fig. 9.10), în vederea recuperării produselor petroliere volatile (hidrocarburi C_5, C_6).

9.2. FENOMENE DE SORBȚIE. ADSORBȚIA

Dintre fenomenele care au loc la suprafața de separație dintre faze în sisteme eterogene, o deosebită importanță prezintă *fenomenele ce au loc cu modificări în concentrația componentelor.*

Sorbția este un proces spontan de modificare a concentrației componentelor la limita de separare dintre faze. Această modificare de concentrație poate apărea: — prin pătrunderea particulelor mobile de sorbat în întregul volum de sorbant, procesul numindu-se *absorbție* și — prin acumularea (uneori sărăcirea) particulelor de sorbat numai în stratul superficial de sorbant, procesul purtînd numele de *sorbție superficială sau adsorbție.*

Absorbția este în fond un proces de dizolvare a unei substanțe (sorbat sau mai exact absorbat) în altă substanță (sorbant sau absorbant) ca rezultat al difuziunii particulelor mobile, care începe la limita de separație dintre cele două faze și se extinde apoi în tot volumul absorbantului.

Atunci cînd s-a vorbit despre procesele spontane la suprafețele de separație interfazice s-a arătat că adsorbția reprezintă acumularea (concentrarea) în stratul superficial a componentului ce provoacă modificarea tensiunii superficiale la suprafața de separație între două faze.

Potrivit cu terminologia generală a sorbției, substanța (lichidă sau solidă) la suprafața căreia se produce acumularea celeilalte substanțe se numește *adsorbant*, iar substanța adsorbită se numește *adsorbat.*

Caracterele generale ale adsorbției. Adsorbția ca proces spontan de suprafață, ce are loc cu scăderea energiei libere superficiale, se caracterizează prin:

1) reversibilitatea termodinamică, adică echilibrul dinamic între cele două procese contrarii: adsorbția și desorbția:

$$\text{Adsorbția} \rightleftharpoons \text{Desorbția}$$

2) caracterul exoterm al procesului; căldura de adsorbție avînd o valoare de 2—6 kcal/mol, indică o interacție între adsorbant și adsorbat. Fiind vorba de un proces exoterm, creșterea temperaturii va micșora adsorbția. (Pentru chemosorbție căldura degajată este de 15—200 kcal/mol);

3) prezintă o energie de activare mică (o barieră energetică joasă) și prin urmare viteza procesului este mare.

Din punct de vedere energetic adsorbția se aseamănă cu reacțiile exoterme reversibile, dar prezintă o valoare mult mai mică a efectului termic (de ordinul de mărime a căldurilor de condensare a vaporilor).

9.2.1. ADSORBȚIA PE SUPRAFAȚA LICHIDELOR

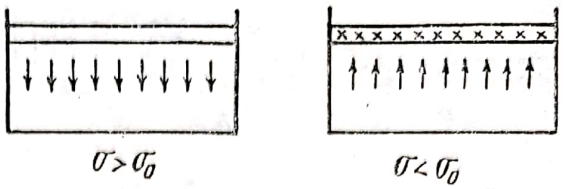
Adsorbția la suprafața soluțiilor și interfața a două lichide nemiscibile va produce funcție de substanța dizolvată:

— *mărirea tensiunii superficiale*, σ, a soluției față de cea a dizolvantului ($\sigma > \sigma_0$) sau în cazuri mai rare nu o va modifica ($\sigma = \sigma_0$); substanțele dizolvate sînt substanțe superficial inactive;

Scanned with OKEN Scanner

— *micşorarea tensiunii superficiale a soluţiei* ($\sigma < \sigma_0$), atunci cînd se dizolvă substanţe superficial active (sau tensoactive).

În cazul substanţelor superficial inactive, care produc o mărire a tensiunii superficiale a soluţiei ($\sigma > \sigma_0$), concentraţia de substanţă dizolvată în stratul superficial este mai mică decît cea din interiorul soluţiei. Se produce aşa-numita *adsorbţie negativă* (fig. 9.11).



9.11. Schema adsorbţiei negativă şi pozitivă, pe suprafaţa unei soluţii.

În cazul substanţelor superficial active, concentraţia în stratul superficial se măreşte şi are loc o *adsorbţie pozitivă*.

Pentru adsorbţiile gaz-lichid şi lichid-lichid, fenomenele sînt caracterizate de *ecuaţia termodinamică a lui* Gibbs, corelînd valorile tensiunii superficiale σ, cu valorile temperaturii T şi ale concentraţiei c.

$$a = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc},$$

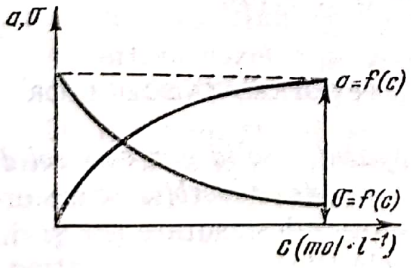
unde: a — este cantitatea de solut adsorbită, în moli/cm²; c — concentraţia solutului la echilibru, în moli/l; T — temperatura absolută; R — constanta universală a gazelor; σ — tensiunea superficială a soluţiei.

Aşa cum s-a mai spus, $-\frac{d\sigma}{dc}$ reprezintă activitatea superficială a substanţei dizolvate.

Dacă tensiunea superficială scade cu concentraţia solutului $\left(\frac{d\sigma}{dc} < 0\right)$ activitatea superficială $-\frac{d\sigma}{dc} > 0$, deci mărimea adsorbţiei va fi pozitivă ($a > 0$), iar dacă tensiunea superficială creşte cu concentraţia $\left(\frac{d\sigma}{dc} > 0\right)$, mărimea adsorbţiei va fi negativă.

De fapt, *ecuaţia lui* Gibbs este valabilă pentru orice interfaţă, dar nu poate fi verificată pentru adsorbţia gazelor şi lichidelor pe suprafeţe solide (este dificil de determinat $d\sigma/dc$).

Prin reprezentarea grafică a *ecuaţiei lui* Gibbs pentru $T = constant$, se obţin *izotermele de adsorbţie* Gibbs $a = f(c)$. Deoarece activitatea superficială $-\frac{d\sigma}{dc}$ variază şi ea cu concentraţia, relaţia dintre adsorbţie şi concentraţie nu este liniară. Practic, adsorbţia creşte cu concentraţia (fig. 9.12), atingînd la un moment dat o valoare limită.



9.12. Adsorbţia şi tensiunea superficială funcţie de concentraţia de substanţă tensioactivă.

Scăderea maximă a tensiunii superficiale, σ, şi creşterea maximă a adsorbţiei (a) în domeniul soluţiilor diluate, se explică prin prezenţa unui număr mare de „locuri libere" în stratul superficial al soluţiei. De exemplu, la dizolvarea în

Scanned with OKEN Scanner

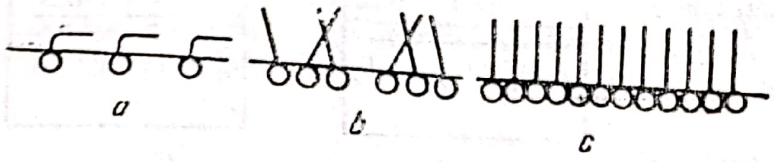


Fig. 9.13. Poziția moleculelor de substanță superficial activă pe suprafața soluției apoase (cercul reprezintă gruparea hidrofilă, iar linia gruparea hidrofobă):

a—orientarea orizontală; *b* — orientarea intermediară; *c* — orientarea verticală.

apă a acidului butiric, a cărui moleculă este formată dintr-un radical nepolar și o grupare acidă polară,

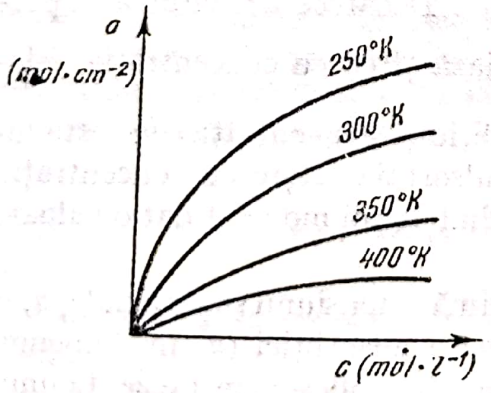
$$\underset{\text{Radical nepolar (sau hidrofob)}}{CH_3 - CH_2 - CH_2} - \underset{\text{Grupare polară (sau hidrofilă)}}{COOH}$$

moleculele de acid adsorbite la suprafața apei se vor orienta cu gruparea polară spre soluția apoasă (fig. 9.13).

Dacă concentrația de substanță activă în stratul superficial este redusă, deși moleculele sînt orientate numai cu partea hidrofilă spre soluție, moleculele fiind lungi și culcate pe suprafață vor micșora forțele de coeziune din stratul superficial al soluției. La concentrații mai mari de substanță activă, moleculele încep să se ordoneze, iar la concentrații mari mărimea adsorbției ajunge la limita superioară și devine practic constantă, ca urmare a saturării totale cu adsorbant a suprafeței soluției. Starea de saturare este legată de formarea unui strat monomolecular compact, aranjat în poziție verticală.

Ecuația lui Gibbs redă satisfăcător variația adsorbției cu concentrația, numai pentru soluții relativ diluate; ea se aplică pentru adsorbția la limita fazelor gaz-lichid sau lichid-lichid, deoarece pentru faza solidă este mai dificil de determinat tensiunea superficială σ și deci activitatea superficială $-\frac{d\sigma}{dc}$.

Ecuația lui Gibbs arată că mărimea adsorbției pentru o concentrație de solut $c = constant$ este invers proporțională cu temperatura (care influențează și mărimea activității superficiale).



9.14. Izoterme de adsorbție pentru diferite temperaturi, în cazul unui sistem substanță tensioactivă-lichid.

Micșorarea temperaturii duce la intensificarea adsorbției, iar creșterea temperaturii duce la desorbție (fig. 9.14).

9.2.2. ADSORBȚIA PE SUPRAFAȚA SOLIDELOR

La *limita de separație solid-gaz* sau *solid-lichid au loc procese de adsorbție*, care urmează aceleași legi de desfășurare ca și în cazul adsorbției lichidelor.

Deoarece determinările de variație a tensiunii superficiale a solidului în timpul ad-

sorbției nu se pot efectua experimental, *evaluarea adsorbției* se face prin *măsurarea cantității de substanță reținută superficial.*

Din datele experimentale se constată că *adsorbția* este *dependentă de suprafața adsorbantului*, exprimată prin suprafața lui specifică. Se numește *suprafață specifică* suprafața totală pe care o prezintă un gram de substanță, exprimată în m^2/g (totalizînd suprafața exterioară plus suprafața porilor și a fisurilor ce comunică cu exteriorul).

Valorile suprafeței specifice variază de la un adsorbant la altul și depind de modul de preparare. Argilele de tip bentonitic au suprafețe specifice de ordinul 10—500 m^2/g, cimenturile de ordinul 10^{-2} — 10^2 m^2/g, silicagelurile și cărbunii activi de ordinul 10^2—10^3 m^2/g.

Adsorbanții solizi pot reține moleculele adsorbite prin *forțe* van der Waals, avînd loc o *adsorbție fizică*.

Cînd între adsorbant și adsorbat se stabilesc legături chimice, fenomenul se numește *chemosorbție* sau *adsorbție chimică*. Spre deosebire de adsorbția fizică, chemosorbția prezintă cîteva caracteristici:

— *chemosorbția este selectivă*, manifestîndu-se o anumită preferință adsorbant-adsorbat, funcție de afinitatea lor chimică. De exemplu, oxigenul sau hidrogenul sînt chemosorbiți pe cărbune activ sau pe metale (W, Pt) dar nu și pe silicagel;

— *căldura de chemosorbție este mult mai mare ca la adsorbție*, ajungînd la ordinul de mărime al căldurilor de formare al combinațiilor chimice;

— spre deosebire de straturile adsorbite fizic, *stratul chemosorbit nu are mobilitate superficială*, moleculele chemosorbite avînd poziții bine determinate pe suprafața adsorbantului.

Astfel, oxigenul sau hidrogenul se chemosorb pe cărbune activ, respectiv pe metale, după o prealabilă disociere în atomi, legîndu-se de suprafața adsorbantului. După formarea stratului monomolecular chemosorbit, activitatea adsorbantă scade, dar poate continua dacă gazul adsorbit difuzează în interstițiile rețelei cristaline (exemplu hidrogenul formează soluții solide sau hidruri interstițiale nestoecheometrice, cu metalele tranziționale).

După concepțiile moderne, nu se face o delimitare netă între forțele fizice și chimice de interacțiune adsorbant-adsorbat. În fenomenele de adsorbție pot apărea interacțiuni între molecule de adsorbant și adsorbat, dar și între atomi și ioni.

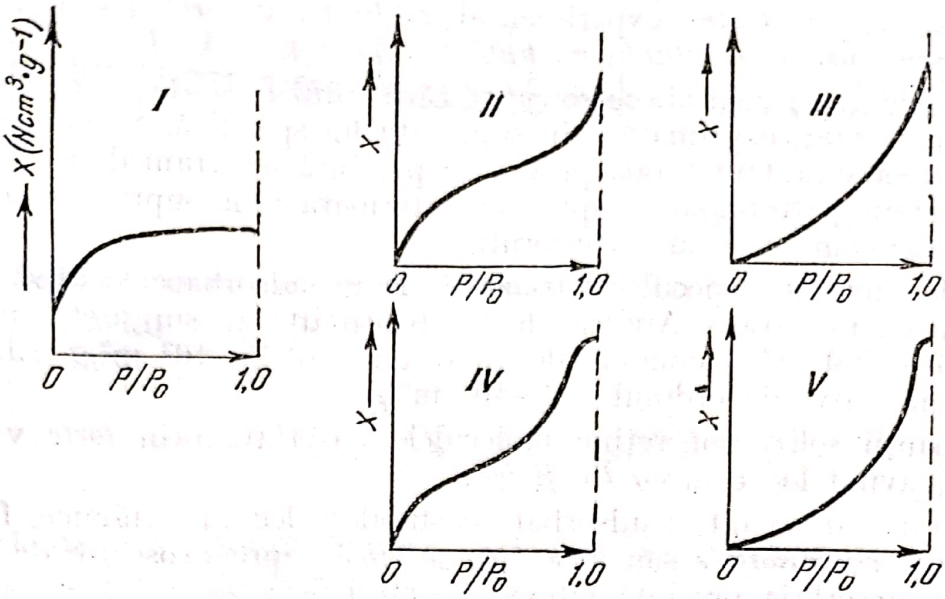
Se constată o preferință în ceea ce privește adsorbția, legată de natura chimică a perechii adsorbant-adsorbat. Spre exemplu, se cunosc adsorbanți polari cum sînt silicagelul, alumina activă, argilele bentonitice, care adsorb de preferință moleculele polare cum sînt apa, alcoolii, acizii organici etc. și adsorbanți nepolari cum sînt cărbunii activi, care adsorb moleculele nepolare: azot, metan, etan, propan, butan, benzen etc.

Adsorbția gazelor pe adsorbanți solizi este favorizată de temperaturi joase și de concentrații, respectiv presiuni mari de gaz.

Dintr-un amestec de gaze, ordinea de adsorbție urmează *regula lui* Traube, care arată că la o temperatură dată se reține mai puternic gazul care condensează mai ușor, respectiv, dintr-un amestec, ordinea adsorbției este: apa (vapori) > C_4H_{10} > C_3H_8 > CO_2 > CH_4 > CO, N_2 > H_2 și ultimele, gazele perfecte.

Ca orice proces în echilibru, adsorbția urmează *principiul* Le Châtelier. Deoarece adsorbția este un proces exoterm, s-a văzut că ea este cu atît mai mare

Scanned with OKEN Scanner



9.15. Izoterme de absorbție pentru sisteme solid-gaz.

cu cît temperatura este mai scăzută. În ce privește presiunea, cantitatea de substanță adsorbită crește cu ridicarea presiunii și scade la coborîrea ei.

Izoterma de adsorbție se obține prin înregistrarea cantității de substanță adsorbită de 1 g adsorbant (x) la temperatură constantă, în funcție de presiunea parțială (sau concentrația) adsorbantului.

— În cazul adsorbției fizice solid-gaz, totalitatea izotermelor sînt clasificate de Brunauer, Demming-Demming și Teller în 5 tipuri (fig. 9.15).

Dependența cantității de substanță adsorbită, de presiunea (concentrația) la echilibru, la o temperatură dată, se exprimă analitic prin izotermele de adsorbție.

În cazul adsorbanților solizi poroși, ecuația empirică a *izotermei de adsorbție*, dată de Freundlich (1902) reușește să exprime corect procesul de adsorbție, în porțiunea presiunilor de echilibru medii, prin expresia:

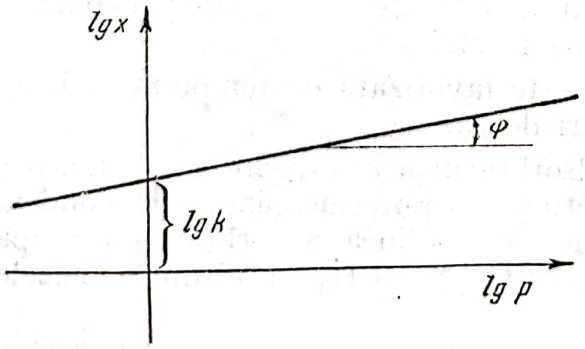
$$x = k \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad \text{sau} \quad x = k' \cdot c^{\frac{1}{n}},$$

în care: x este cantitatea de substanță adsorbită de un gram de adsorbant la temperatura dată; p — presiunea parțială de echilibru a gazului adsorbit; c — concentrația de echilibru la adsorbția din soluție; k, k' — constante caracteristice adsorbantului, proporționale cu suprafața specifică; n — constantă specifică perechii adsorbant-adsorbat, care în intervalul concentrațiilor medii are valori în jur de 3.

Prin logaritmarea *relației lui* Freundlich se ajunge la expresia unei drepte:

$$\lg x = \lg k + \frac{1}{n} \lg p,$$

care nu trece prin originea coordonatelor (pentru $p = 0$; $\lg x = \lg k$) și a cărei pantă este dată de $\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{n}$ (fig. 9.16).



9.16. Izoterma de adsorbție în coordonate logaritmice.

Reprezentarea logaritmică este mai comodă pentru determinarea constantelor ecuației, dar și pentru urmărirea influenței temperaturii sau a altor factori asupra adsorbției, deoarece abaterile datorate unor factori secundari se observă mai ușor pe o dreaptă decît pe o curbă parabolică. *Izoterma* Freundlich exprimă o proporționalitate directă între cantitatea adsorbită și presiune, fără a atinge valori limită pentru presiuni (concentrații) mari, așa cum se reprezenta prin *izotermele* Gibbs. În realitate, se observă că *izotermele* Freundlich exprimă corect numai porțiunile inițiale din izotermele de tip I, II și IV pentru presiuni medii, deoarece pentru valori mari ale presiunii, creșterea adsorbției cu presiunea se face în alt raport.

Langmuir dă o relație care se apropie mai mult de realitate:

$$x = \frac{k\,p}{RT\,(1 + k'p)},$$

unde p este presiunea gazului la echilibru, iar k și k' — constante ce depind de natura adsorbantului și adsorbatului.

La valori foarte mici ale presiunii, termenul $k'p$ fiind foarte mic comparativ cu cifra 1 de la numitor, poate fi neglijat și expresia se poate scrie: $x = K \cdot p$. Expresia este asemănătoare cu *legea lui* Henry, care arată proporționalitatea între adsorbție și presiune $\left(\text{unde constanta } K = \frac{k}{RT}\right)$.

În cazul presiunilor mari ($k'p \gg 1$, cifra 1 se poate neglija), adsorbția este independentă de presiune, ecuația devenind:

$$x = \frac{k\,p}{RT\,k'p} = \frac{k}{k'} \cdot \frac{1}{RT}.$$

Ecuația în această ultimă formă explică:

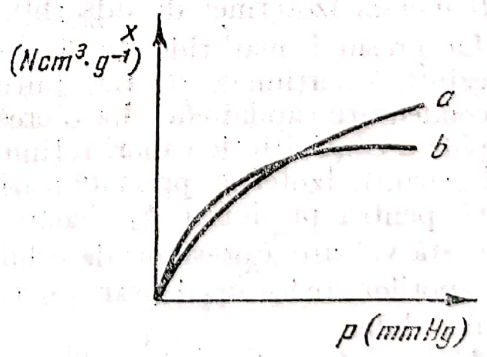
— atingerea unei valori limită a adsorbției la presiuni mari;

— cantitatea adsorbită este constantă în cazul presiunilor mari și independentă de presiune (la temperatură constantă);

— dependența între x și T este invers proporțională, astfel că se explică micșorarea adsorbției la creșterea temperaturii.

Din reprezentarea grafică a *izotermelor* Langmuir, comparativ cu *izotermele* Freundlich (fig. 9.17), rezultă că pentru presiuni mari, fenomenul de adsorbție este redat mai bine de *ecuația lui* Langmuir, care atinge valori limită pentru presiuni mari.

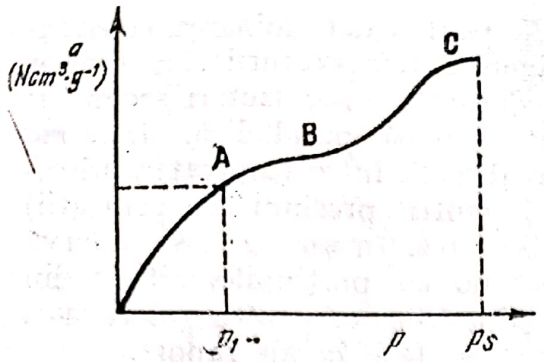
Izotermele în formă de S (porțiunea terminală a izotermei II și medie pentru IV din figura 9.15) arată că la o anumită valoare a presiunii de echilibru, cantitatea adsorbită crește foarte mult. Explicația se dă prin formarea de straturi polimoleculare la adsorbție și prin fenomenul de condensare capilară.



9.17. Izoterme de adsorbție:
a – de *tip* Freundlich; *b* – de *tip* Langmuir.

Adsorbția, fixarea moleculelor de adsorbant pe suprafața unui adsorbat, are loc după Langmuir numai în anumite *centre active* considerate de el drept valențe libere, reziduale ale suprafeței. Adsorbția este deci asimilată cu un fenomen chimic ce are loc la suprafața adsorbantului.

Scanned with OKEN Scanner



9.18. Izoterme de adsorbție în cazul formării de strat polimolecular.

Deoarece raza de acțiune a valenței nu poate întrece dimensiunile moleculare (10^{-8} cm), fiecare centru activ nu poate reține decît o singură moleculă, deci stratul de adsorbție trebuie să fie monomolecular.

Existența centrelor active și a stratului monomolecular a fost pusă în evidență de către L a n g m u i r, în cazul unor solide netede (mica, sticla), a căror suprafață reală este egală cu suprafața geometrică.

Pentru adsorbanți poroși, datele experimentale au fost verificate numai pentru presiuni (concentrații) medii.

În alte cazuri de adsorbție pe adsorbanți poroși, izotermele de adsorbție corespund *relației lui* L a n g m u i r pînă la un punct A ce corespunde completării stratului monomolecular (fig. 9.18).

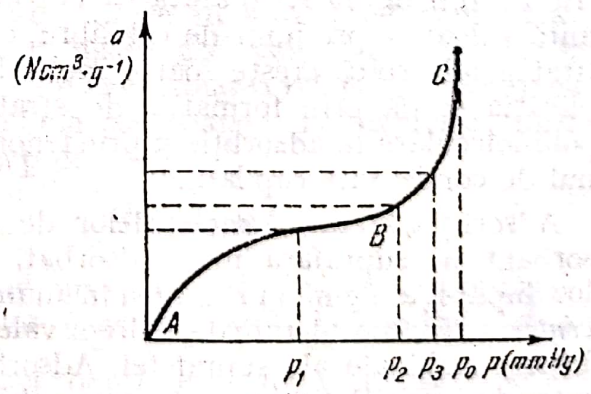
Teoria stratului polimolecular propusă de P o l a n y consideră adsorbția ca fenomen „pur fizic" forțele de adsorbție fiind *forțe* de natură v a n d e r W a a l s. Teoria nu limitează adsorbția la un strat monomolecular, *forțele* v a n d e r W a a l s acționînd la distanțe mult mai mari decît dimensiunea unei singure molecule. Adsorbția gazelor pe adsorbanți solizi cu formare de straturi polimoleculare apar mai frecvent în condiții de presiune ridicată. Dezavantajul *teoriei lui* P o l a n y constă în faptul că nu dă o ecuație unitară a izotermei de adsorbție.

Formele deosebite ale izotermelor de adsorbție, dovedesc că procesele ce au loc *la adsorbție* sînt *procese complexe*. Se consideră că la început are loc o *acoperire treptată* a întregii suprafețe a adsorbantului, pînă la realizarea unui *strat de acoperire monomolecular*. Această etapă este redată de izoterma I și de porțiunile inițiale ale izotermelor II și IV, iar cantitativ de ecuațiile de tip F r e u n d l i c h sau L a n g m u i r. În această etapă moleculele adsorbite sînt reținute de forțele de atracție ale adsorbantului.

Adsorbanții solizi importanți din punct de vedere practic nu au suprafețe netede, astfel că în prezența vaporilor unei substanțe în porii adsorbantului apare atît fenomenul de adsorbție cît și condensarea capilară (fig. 9.19). Cînd adsorbantul este pus în contact cu un gaz la presiuni de echilibru coborîte, pe suprafața capilarelor se formează straturile de adsorbție monomoleculare și apoi polimoleculare. Reprezentînd grafic *coeficientul de adsorbție* g/m (unde g este cantitatea în grame adsorbită raportată la suprafața adsorbantului) în funcție de presiunea de echilibru p se obține o curbă care prezintă pe porțiunea inițială AB mersul izotermei de adsorbție.

La presiuni mai ridicate, izoterma prezintă o porțiune verticală ca urmare a condensării capilare (are loc o creștere rapidă a cantității de vapori reținuți de adsorbant). Izoterma prezintă o asimptotă pentru presiunea p_0, deoarece la această valoare a presiunii de echilibru a vaporilor are loc condensarea normală a lichidului.

În timpul condensării capilare presiunea de vapori rămîne constantă pînă



9.19. Adsorbție (AB) și condensare capilară (BC).

la umplerea unui por. Cum porii au forme și diametre diferite (condensarea începe în capilarele mai înguste) forma izotermelor reflectă umplerea treptată a acestora. Fenomenul de condensare capilară se înregistrează în izotermele de tip II și III (fig. 9.15) în porțiunea presiunilor de echilibru mari ($p/p_0 \simeq \simeq 1$) iar pentru tipurile IV și V la valori p/p_0 medii. După completarea stratului monomolecular, adsorbția continuă prin realizarea de straturi bi-, tri- și polimoleculare.

Reținerea lor se face sub acțiunea *forțelor* van der Waals între molecule de același tip, avînd loc o simplă trecere din faza gazoasă într-o fază lichidă, ce se află adsorbită la suprafața solidului.

Ținînd seamă de acest mecanism complex de adsorbție Brunauer, Emmett și Teller au dedus izoterma *BET* care descrie toate aceste etape:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{C-1}{v_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0},$$

unde: P_0 este presiunea vaporilor saturați ai substanței ce se desoarbe la temperatura determinării izoterme; P — presiunea de echilibru; v — volumul de gaz adsorbit la presiunea relativă $\frac{P}{P_0}$; v_m — volumul gazului necesar formării stratului monomolecular; C — constantă dependentă de natura adsorbantului.

În coordonate $\frac{P}{v(P_0 - P)}$, P/P_0 ecuația este o dreaptă (fig. 9.20) în care ordonata la origine este $\frac{1}{v_m \cdot C}$, iar coeficientul unghiurilor:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{C-1}{v_m \cdot C}.$$

În cazul adsorbției din soluții nu s-a creat o teorie generală asupra acestui fenomen, datele experimentale încercînd să fie explicate prin analogia de comportare cu gazele, folosind *ecuațiile* date de Langmuir și Freundlich.

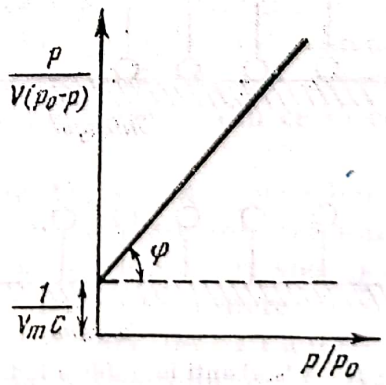
În afară de dificultățile arătate la studiul general al adsorbției pe adsorbanți solizi (dificultățile determinărilor cantitative și caracterul deosebit al suprafeței) crearea unei teorii generale a adsorbției din soluții se lovește și de dificultăți suplimentare.

1. La adsorbția din soluții se produce concomitent atît adsorbția substanței dizolvate, cît și a dizolvantului, deci compoziția stratului de adsorbție depinde de raportul capacităților de adsorbție a celor două specii de molecule.

2. Trebuie să se țină seama de interacțiunea dintre moleculele substanței dizolvate și moleculele dizolvantului, ca urmare a procesului de solvatare.

3. Fenomenul depinde de natura soluției (electrolit sau neelectrolit) și a adsorbantului (rețea cristalină ionică moleculară, sau atomică), adsorbția putînd fi ca și în cazul gazelor un proces fizic sau chimic.

4. Determinările cantitative prezintă unele dificultăți, datorită faptului, că moleculele lichidului difuzează mai încet decît ale gazului astfel că echilibrul de adsorbție se atinge mai greu.



9.20. Izotermă *BET*.

Să presupunem că în soluție se găsește o substanță dizolvată sub formă moleculară, deci nedisociată ionic și că moleculele acesteia se fixează pe suprafața adsorbantului solid.

Factorii de care depinde adsorbția sînt:

— *natura chimică a solventului și solutului* și bineînțeles *natura chimică și structura suprafeței adsorbantului;*

— concentrația de solut în soluția respectivă;

— *temperatura* la care are loc adsorbția.

În funcție de natura chimică a solventului, solutului și adsorbantului se disting trei cazuri de adsorbție din soluție pe un adsorbant solid: *adsorbția pozitivă*, dacă moleculele solutului se adsorb în cantitate mai mare decît solventul; *adsorbția negativă* dacă solventul se adsoarbe în cantitate mai mare; sau *lipsa adsorbției* dacă concentrația substanței dizolvate rămîne neschimbată atît pe suprafața adsorbantului cît și în masa soluției. Din punct de vedere practic, cea mai importantă este adsorbția pozitivă.

Suprafețele adsorbanților solizi pot fi *liofile (hidrofile)* exemplu: silicagelurile (geluri anhidre de acid silicic), alumină, pămînturi decolorante (argilele); sau *liofobe (hidrofobe)* de exemplu cărbunii, talcul, parafina.

Astfel, cărbunele adsoarbe foarte greu moleculele de apă, din cauză că apa nu-l umectează, dar adsoarbe bine substanțele mai puțin polare din apă (sau alți solvenți polari). Pe silicagel sau argile decolorante, procesul are loc invers, cu adsorbția moleculelor de apă.

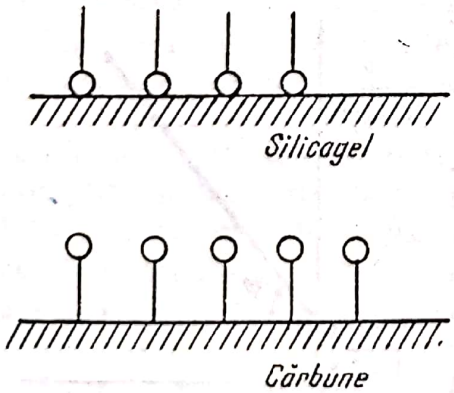
Concluziile principale ale studiului adsorbției din soluții, ale umectării suprafețelor adsorbanților, sînt următoarele:

1) Dacă *suprafața adsorbantului este hidrofilă, moleculele de solut se vor îndrepta cu grupa polară spre adsorbant,* iar *grupa nepolară* (catena hidrocarbonată) va fi *îndreptată spre dizolvant* (fig. 9.21). Acest caz apare la dizolvarea acizilor organici alifatici în solvent nepolar (hidrocarbură) pe silicagel.

Dacă *suprafața adsorbantului este hidrofobă* moleculele se vor orienta cu *gruparea nepolară spre adsorbant* și cu *gruparea polară spre soluție.* În acest caz are loc o hidrofilizare a suprafeței, ca în cazul adsorbției pe cărbune a acizilor organici dizolvați în apă.

Deci unul dintre *efectele adsorbției este schimbarea caracterului hidrofil sau hidrofob al suprafeței adsorbantului.*

2) Substanțele superficial active (alcooli, acizi organici) *se vor adsorbi mai bine din soluții apoase pe adsorbanți cu suprafață hidrofobă,* iar *din soluțiile unor dizolvanți nepolari* (benzen, toluen) *se vor adsorbi mai bine pe adsorbanți cu suprafață hidrofilă.* Dacă se folosește pentru o soluție apoasă un adsorbant hidrofil nu se va adsorbi substanța dizolvată, ci dizolvantul (apa).



9.21. Adsorbanți hidrofili și hidrofobi.

În practică, cărbunele este folosit ca adsorbant din soluții apoase, iar silicagelurile și argilele decolorante la adsorbția din dizolvanți nepolari (de exemplu: purificarea prin adsorbție a fracțiilor din țiței de substanțele rășinoase și asfaltoase).

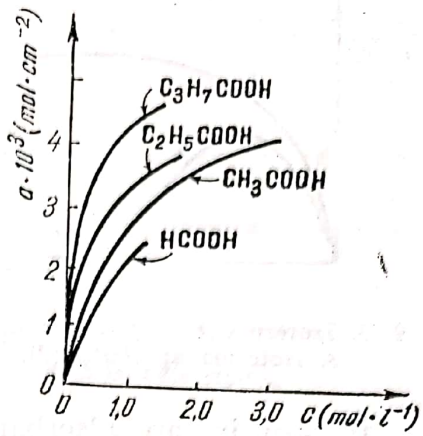
Procesele de adsorbție din soluții și de umectare sînt folosite în procesele distructive ale rocilor dure. Astfel, prin folosirea unor soluții

Scanned with OKEN Scanner

umectante au fost elaborate noi metode eficace de perforare și forare a rocilor.

Dintre *factorii care influențează adsorbția din soluții, temperatura* are același efect ca și în cazul gazelor, dar într-o măsură mult mai mică. Variațiile de temperatură în sensul creșterii ei, vor duce la o creștere a energiei cinetice a moleculelor, astfel că adsorbția la suprafața solidului scade.

Concentrația solutului este un factor important ce influențează adsorbția din soluție pe adsorbanți solizi. În cazul soluțiilor diluate, adsorbția poate fi exprimată ca și în cazul gazelor prin ecuația empirică a *izotermei* F r e u n d l i c h.



9.22. Izoterme de adsorbție pentru acizi organici din soluții apoase, pe cărbune activ.

În domeniul concentrațiilor mai ridicate adsorbția manifestă o limită, ce corespunde saturării suprafeței cu adsorbant (formarea stratului monomolecular). Mersul izotermelor experimentale este descris mai bine, pentru un interval de concentrații mai larg, de *ecuația teoretică* a lui L a n g m u i r.

În cazul adsorbției acizilor și alcoolilor superiori din soluții apoase pe grafit sau negru de fum, B a r t e l l obține *izoterme de tip BET*, care exprimă existența atît a monostratului, cît și a polistratului de adsorbție.

Pentru adsorbanții netezi sau cu porii mari studiul adsorbției din soluții a substanțelor organice omoloage (alcooli, acizi) arată că odată cu creșterea radicalului hidrocarbonat capacitatea de adsorbție se mărește (fig. 9.22).

Se aplică *regula* lui T r a u b e (analoagă cu regula de micșorare a tensiunii superficiale): „în aceeași serie omoloagă, pentru concentrații de echilibru identice, la trecerea de la un termen la următorul, mărimea adsorbției crește de aproximativ 1,5 ori", respectiv:

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} \simeq 1{,}5.$$

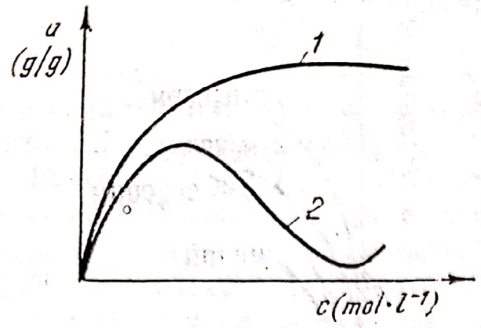
De aici se poate trage concluzia că, la interfața solid-soluție, moleculele adsorbite se orientează ca și pe suprafețele lichide de separație, cu gruparea polară spre suprafața polară și cu radicalul hidrocarbonat spre faza nepolară.

Este interesant că în cazul adsorbanților solizi în care predomină microporii, *regula* lui T r a u b e se inversează, respectiv pe măsură ce se lungește catena hidrocarbonată în seria omoloagă, adsorbția se micșorează. Fenomenul se explică prin structura adsorbantului, capilarele înguste primind din ce în ce mai greu moleculele mari.

De exemplu, în seria acizilor grași în soluție apoasă, la adsorbția pe cărbune microporos, pentru termenii superiori ai seriei numărul de capilare accesibile se micșorează treptat, ceea ce echivalează cu micșorarea suprafeței specifice a adsorbantului. Cînd micșorarea suprafeței specifice depășește creșterea coeficienților de adsorbție în serie, se produce *inversarea regulei lui* T r a u b e.

În cele tratate anterior, s-a neglijat interacția solventului cu suprafața solidă, respectiv posibilitatea de a se adsorbi simultan și solventul.

Scanned with OKEN Scanner



9.23. Izoterma reală de adsorbție (*1*) și izoterma aparentă (*2*).

Dobine (1937) a redat mersul izotermelor experimentale de adsorbție din soluții apoase ale acidului acetic pe cărbune activ (fig. 9.23).

Izoterma *1* se obține cînd în prealabil cărbunele a fost saturat cu solvent (apa), iar *2* dacă adsorbantul este perfect uscat.

În primul caz, adsorbția solventului este exclusă și izoterma *1* descrie adsorbția reală a acidului acetic, alura curbei fiind cea normală.

În cazul în care adsorbantul este uscat, concomitent cu acidul acetic se va adsorbi și apa; se obține izoterma *2* cu aspect anormal, ce corespunde adsorbției aparente a acidului acetic.

9.2.4. ADSORBȚIA ELECTROLIȚILOR

Adsorbția neelectroliților sau a *electroliților* slabi nu depinde de natura rețelei cristaline a adsorbantului.

Pentru *electroliții tari*, în soluție fiind disociați în particulele încărcate electric, adsorbția lor se datorează nu numai acțiunii forțelor obișnuite de adsorbție, dar și acțiunii forțelor electrice. Din această cauză adsorbția electroliților prezintă o serie de particularități, importante atît din punct de vedere teoretic cît și practic.

Din punct de vedere al constituției cristaline a adsorbanților, ei se împart în două categorii: *adsorbanți nepolari, cu rețea atomică* și *adsorbanți polari, cu rețea ionică*.

În general, adsorbanții nepolari nu adsorb electroliți sau îi adsorb foarte slab. Faptul este ușor de explicat: pentru a se adsorbi ionii electrolitului trebuie să intre în rețeaua superficială a adsorbantului; dar felul rețelei (atomică) împiedică acest lucru.

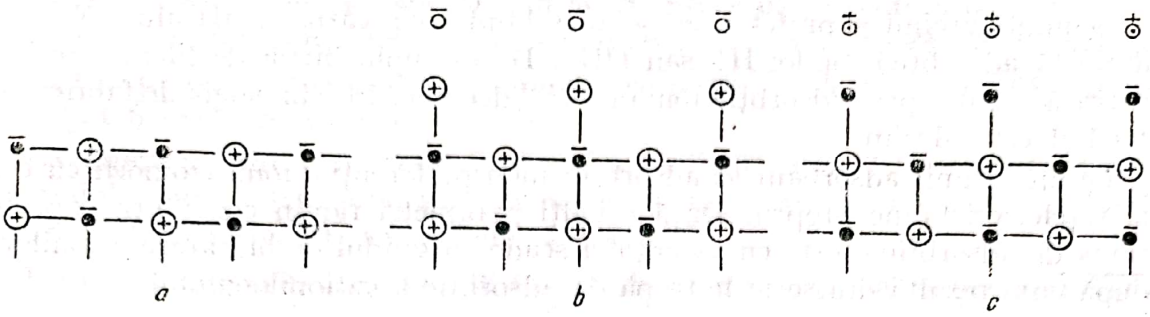
Dimpotrivă, în adsorbanți polari, adsorbția electroliților este puternică și are un caracter selectiv, fiecare adsorbant manifestînd preferință fie pentru anioni fie pentru cationi. În puține cazuri se produce adsorbția în egală măsură a cationilor și a anionilor electrolitului (adsorbția neselectivă), ceea ce echivalează cu *adsorbția integrală, moleculară*, discutată anterior.

Selectivitatea adsorbției ionice este determinată de: natura ionilor, natura adsorbantului (încărcarea electrică a suprafeței solide) și *p*H-ul soluției.

Suprafața unui adsorbant polar apare încărcată pozitiv sau negativ, funcție de natura adsorbantului și de natura ionilor din soluție.

Astfel, sticla introdusă în apă se încarcă negativ, pentru că silicatul de sodiu (sau de potasiu), care este principala componentă a sticlei, transmite soluției ioni încărcați pozitiv (Na^+, K^+), iar pe suprafață rămîn anionii silicat încărcați negativ.

Scanned with OKEN Scanner



9.24. Schema sarcinii suprafeței de AgBr cristalizat:
a — suprafața izoelectrică; *b* — suprafață încărcată pozitiv; *c* — suprafață încărcată negativ.

Metalele în contact cu apa trebuie să se încarce, de asemenea, negativ, deoarece cedează soluției ioni pozitivi (M^{n+}).

În unele cazuri, semnul sarcinii adsorbantului solid depinde de tratarea prealabilă a suprafeței, respectiv de adsorbția unor impurități de substanțe polare din soluție.

De exemplu, precipitatul cristalizat de bromură de argint obținut din soluții diluate prin reacția:

$$KBr + AgNO_3 = AgBr + KNO_3$$

poate căpăta:

— o suprafață neutră, sau izoelectrică, dacă $AgNO_3$ și KBr se găsesc în cantități strict echivalente;

— o suprafață încărcată pozitiv dacă $AgNO_3$ este într-un mic exces;

— o suprafață încărcată negativ dacă KBr este în exces. În al doilea caz, suprafața rețelei cristaline a AgBr se completează cu ionii Ag^+ adsorbiți din soluție, iar în cazul al treilea prin adsorbția ionilor Br^-. Mecanismul acestei completări este ilustrat în figura 9.24.

Suprafața încărcată electric pozitiv va atrage electrostatic anioni (exemplu ionii NO_3^- din soluție), iar cea negativă, cationi (K^+).

În cazurile de adsorbție selectivă, ionii care se adsorb se numesc *ioni de formare a potențialului suprafeței adsorbante*. Pentru cazul al doilea (b), ioni care formează potențialul sînt *cationii* Ag^+, iar pentru ultimul caz (*c*) *anionii* Br^-. Ionii care formează potențialul adsorbantului se găsesc întotdeauna în echilibru cu ionii de semn contrar (NO_3^- respectiv K^+) din faza lichidă, ioni care compensează sarcinile electrice ale suprafeței, astfel încît sistemul în totalitate să fie neutru. Acești ioni au fost denumiți *antiioni sau contraioni*. Ionii care formează potențialul și antiionii lor de la suprafața adsorbantului polar, formează în totalitate așa-numitul *strat dublu electric* important în explicarea potențialului de electrod și a proprietăților electrice ale sistemelor coloide).

Pe suprafața unui adsorbant cristalizat se pot adsorbi și ioni care nu intră în compoziția rețelei, dacă acești ioni sînt izomorfi cu ionii care formează potențialul. De exemplu, în locul ionului Br^- se pot adsorbi ionii izomorfi Cl^-, I^-.

Scanned with OKEN Scanner

Semnul sarcinii suprafeței se poate schimba cu variația *p*H-ului soluției, datorită adsorbției ionilor H^+ sau OH^-. De exemplu hîrtia de filtru este încărcată negativ prin adsorbția ionilor OH^-, deoarece în tehnologia de fabricație mediul este alcalin.

Pe un anumit adsorbant se adsorb în mod preferențial ionii izomorfi cu cei ai rețelei cristaline proprii. Dacă ceilalți parametri rămîn constanți, capacitatea de adsorbție crește cu valența și scade cu gradul de hidratare a ionilor, după cum rezultă din seria liotropă de adsorbție a cationilor:

$$Th^{4+} > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

și seria liotropă de adsorbție a anionilor:

$$\text{Citrat} > \text{Tartrat} > SO_4^{2-} > CH_3COO^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > CNS^-.$$

9.2.5. ADSORBȚIA DE SCHIMB IONIC

Acest fenomen se produce la extremitatea stratului dublu electric, prin înlocuirea contraionilor cu ioni de sarcină de același fel, în cantități echivalente. *Adsorbția de schimb ionic* se datorește: proprietăților selective ale adsorbantului, adică afinității mai mari de adsorbție pentru anumiți ioni din soluție, în comparație cu ionii care se găseau pînă atunci pe suprafața adsorbantului și, de asemenea raportului de concentrații între ioni.

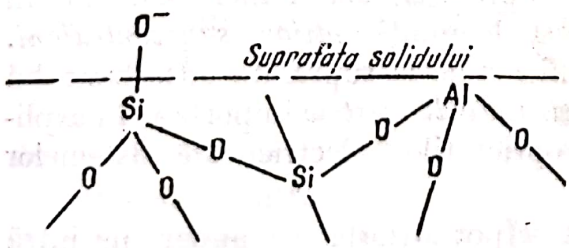
Procesul adsorbției de schimb ionic este foarte asemănător cu reacțiile chimice de schimb ionic (neutralizare, hidroliză, precipitare) de care se deosebește prin faptul că *se produce exclusiv pe suprafața adsorbantului solid*.

Adsorbantul va adsorbi de preferință ionii cu care poate forma pe suprafața sa compuși mai stabili și mai greu solubili; el cedează acei ioni care formează cu ionii din soluție compuși ușor disociabili în apă. De exemplu, pe permutiți va avea loc adsorbția ionilor Ca^{2+} din apele dure (formează combinații greu solubile cu grupele de alumino-silicat ale permutiților) și cedează ionii Na^+ ușor solubili în soluție.

Procesul de *schimb ionic este un proces reversibil*, iar înlocuirea contraionilor se face cu cantități echivalente din alți ioni, cu aceeași sarcină electrică.

Materialul insolubil ce conține cationi sau anioni înlocuibili se numește *schimbător de ioni*. Acesta trebuie să aibă legături ionice sau ionizabile la contactul cu soluția, astfel încît suprafața să se încarce electric.

De exemplu, în cazul alumino-silicaților naturali, rețeaua cristalină macromoleculară conține și unele legături ionice $\equiv Si-O^- Na^+$. La contactul cu o soluție, suprafața solidă se încarcă negativ datorită grupărilor $\equiv Si-O^-$, care reprezintă ionii determinanți (formatori) de potențial (fig. 9.25). Cationii Na^+ reprezintă contraionii sistemului, care



9.25. Ionizarea suprafeței unui alumino-silicat în prezența apei.

în prezența altor ioni din soluție pot suferi procesul de schimb ionic (de înlocuire a contraionilor). *Procesul de schimb ionic este* un proces *stoechiometric.*

În funcție de sarcina electrică a ionului ce poate fi înlocuit, schimbătorii de ioni pot fi *cationiți* și *anioniți.*

Exemplul prezentat în figura 9.25 este un cationit, ionii determinanți ai potențialului suprafeței având sarcină negativă, iar contraionii înlocuibili fiind cationi. Pentru anioniți contraionii sînt anioni.

Dintre alumino-silicații naturali folosiți drept cationiți mai importanți sînt:

— *zeoliții*, dintre care menționăm:

$Na_2[Al_2Si_4O_{12}]\cdot H_2O$; *Analcita* $\qquad$ $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]\cdot 2\ H_2O$ *Natrolita*

Alumino-silicații cu structuri stratificate:

Montmorilonitul: $Al_2[(Si_2O_5)_2(OH)_2]\cdot nH_2O$

Beidelitul: $Al_2[(OH)_2AlSi_3O_9(OH)]\cdot 4H_2O$

Cationiții sintetici sînt de obicei rășini sintetice, compuși macromoleculari obținuți prin polimerizare sau policondensare de tip polistirenic, respectiv de tip fenol-formaldehidic.

Pe aceste schelete macromoleculare cu structuri tridimensionale, se grefează funcțiuni organice ionizabile: grupări carboxil — COOH sau sulfonice —SO_3H, fie ca atare, fie în formă salifiată —COONa, —SO_3Na.

Anioniții naturali și sintetici pot ceda mediului apos ioni OH^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^- etc. Dintre anioniții naturali amintim:

— apatita: $Ca_5[(PO_4)_3F]$ și unii alumino-silicați stratificați ca: montmorilonitul și caolinitul, care pot ceda ioni OH^-.

Anioniții sintetici sînt în general săruri de amoniu, de fosfoniu sau de sulfoniu.

Sărurile de amoniu provin de la amine primare $R—NH_2$, secundare R_2NH sau terțiare R_3N sau sînt *săruri cuaternare de amoniu:*

$$[R—NH_2]^+A^-;\quad \left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!NH_2\right]^+A^-;\quad \left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!NH\right]^+A^-;\quad \left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right]^+A^-$$

unde A^- este un anion solubil, iar R un radical organic, cu masă mare, pentru ca anionitul să fie un solid insolubil.

Anioniții cu gruparea cuaternară de fosfoniu sau cu gruparea terțiară de sulfoniu sînt folosiți de asemenea ca schimbători de ioni.

$$\left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right]^+A^- \qquad \left[R—S\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right]^+A^-$$

Scanned with OKEN Scanner

10.

SISTEME DISPERSE

Sistemele disperse sînt sisteme eterogene sau omogene constituite din cel puțin o *fază dispersată* formată din mici particule, răspîndite în cealaltă fază, denumită *fază sau mediu de dispersie.*

Gradul de divizare sau gradul de dispersie D al sistemului este un criteriu foarte important pentru clasificarea sistemelor fizico-chimice și se definește ca valoarea inversă a mărimii *d*, ce reprezintă diametrul mediu al particulei dispersate:

$$D = \frac{1}{d}, \quad \text{cm}^{-1}.$$

Toate sistemele microdisperse pot fi împărțite convențional, funcție de gradul de dispersie, în trei grupe: *sisteme cu grad mic de dispersie*, cu *dispersie coloidală* și cu *dispersie moleculară sau ionică* (tabelul 10.1). Sistemele disperse din ultima grupă sînt denumite *soluții reale sau moleculare;* ele au compoziție și

Tabelul 10.1

Clasificarea sistemelor disperse în funcție de gradul de dispersie

Sistem de dispersie	$D(\text{cm}^{-1})$	d(cm)	*Caracteristici*
I. Dispersie mecanică cu grad mic de dispersie (suspensii și dispersii simple)	$<10^5$	$>10^{-5}$ (>100 mμ)	Nu trec prin filtre obișnuite; sînt vizibile la microscop; nu dializează și nu difuzează
II. Dispersii coloidale sau dispersoide (coloizii)	$10^5 - 10^7$	$10^{-5} - 10^{-7}$ ($100 - 1$ mμ)	Trec prin filtre; nu dializează și nu difuzează; nu se depun în mod vizibil; nu sînt vizibile la microscopul obișnuit, ci numai la ultramicroscop
III. Dispersii moleculare sau sisteme disperse omogene (soluții)	$> 10^7$	$<10^{-7}$ (<1 mμ)	Trec prin toate filtrele: nu se depun; dializează și difuzează ușor. Nu se văd la microscop și ultramicroscop

Scanned with OKEN Scanner

structură simplă, fiind formate din molecule simple sau ioni. Aceste sisteme se pot forma spontan și constituie sisteme stabile, în echilibru termodinamic.

Grupa a doua de sisteme disperse, denumite *dispersii coloidale* cuprinde particulele de dimensiuni $10^{-5} - 10^{-7}$, cm. Unitatea cinetică și structurală a sistemelor coloidale nu este ionul sau molecula (cu dimensiuni $10^{-7}-10^{-8}$ cm), ci unități disperse de substanță cu organizare superioară. Aceste unități se găsesc sub forma unui complex de molecule, atomi sau ioni, complex denumit *micelă*, sau sub forma unor macromolecule. O categorie specială o formează *coloizii de asociație* sau *semicoloizii*, pentru care la concentrații mici sistemul este o *soluție omogenă*, iar la concentrații mari moleculele se asociază luînd naștere particule similare celor coloidale.

Proprietățile esențiale ale sistemelor coloidale sînt determinate de marea lor suprafață interfazică. Pentru a aprecia dezvoltarea suprafeței interfazice în sistemele disperse se poate imagina un cub cu latura 1 cm, deci cu suprafața de 6 cm^2 și volumul 1 cm^3. Prin dispersarea (fărîmițarea) acestui cub în altele tot mai mici, volumul total al acestora rămîne același, dar suprafața prezentată de noile cuburi (particule) crește foarte repede, funcție de gradul de dispersie (tabelul 10.2).

Tabelul 10.2

Creșterea suprafeței fazei dispersate, în funcție de gradul de dispersie D

Lungimea laturii cubului	*Numărul cuburilor*	$D(cm^{-1})$	*Suprafața fazei dispersate (suprafața totală a cuburilor)*
1 cm	1	1	6 cm^2
10^{-1} cm	10^3	10	6×10 cm^2
10^{-2} cm	10^6	10^2	6×10^2 cm^2
10^{-3} cm	10^9	10^3	6×10^3 cm^2
10^{-4} cm (1μ)	10^{12}	10^4	6×10^4 cm^2 = 6 m^2
10^{-5} cm	10^{15}	10^5	6×10^5 cm^2 = 60 m^2
10^{-6} cm	10^{18}	10^6	6×10^6 cm^2 = 600 m^2
10^{-7} cm (1mμ)	10^{21}	10^7	6×10^7 cm^2 = 6 000 m^2

Suprafețele de separație interfazice fiind sediul fenomenelor superficiale, vor determina proprietățile caracteristice ale sistemelor coloidale.

Din grupa *dispersiilor simple* sau a *suspensiilor*, cele cu grad mai mare de dispersie ($D = 10^3 - 10^5$ cm^{-1}), cunoscute sub denumirea de *suspensii propriuzise, emulsii și spume*, se apropie de grupa coloizilor.

Sistemele cu grad de dispersie coloidală se împart în două subgrupe, funcție de interacțiunile dintre substanța din faza dispersă și substanța din mediul dispergent. În unele sisteme (în soluțiile apoase coloidale de aur, argint, As_2S_3) nu există practic interacții între componentele celor două faze: particulele în suspensie ale acestor sisteme (denumite soli) nu sînt solvatate. La alte sisteme (de exemplu la gelatină) se observă o interacție puternică între cele două faze, avînd drept consecință solvatarea puternică (respectiv hidratarea pentru mediu dispergent apa) a particulelor dispersate.

La propunerea lui F r e u n d l i c h primele sisteme au fost denumite *coloizi liofobi* sau *soli liofobi*, iar ceilalți *coloizi* sau *soli liofili*. Dacă mediul dispergent

Scanned with OKEN Scanner

este apa, sistemele se numesc *hidrofobe*, respectiv *hidrofile*. Din lucrări mai recente s-a dovedit că sistemele denumite *soli liofili* sînt de fapt *soluții reale de compuși macromoleculari*, adică sisteme omogene și în echilibru termodinamic spre deosebire de *coloizii liofobi* care sînt *sisteme eterogene*, instabile din punct de vedere termodinamic.

Coloizii liofobi sînt sisteme ireversibile, în sensul că după uscare, solul nu mai poate, la adăugarea de apă sau alt agent dispergent, să refacă sistemul coloidal. Coloizii liofili formează sisteme reversibile; după uscare, adăugarea de agent dispergent determină refacerea sistemului coloidal liofil.

10.1. SISTEMELE COLOIDALE LIOFOBE

Soluțiile coloidale liofobe, numite și *soli liofobi*, sînt dispersii coloidale de substanțe sau materiale insolubile în mediul de dispersie (interacțiunile între faza dispersată și mediul dispergent sînt practic neglijabile).

Sistemele coloidale liofobe pot fi clasificate după starea de agregare a fiecăreia din cele două faze care formează sistemul coloidal. Pornind de la cele trei stări de agregare ale mediului dispergent: gazoasă (G), lichidă (L) și solidă (S), O s t w a l d a propus o clasificare ce cuprinde trei tipuri principale, subîmpărțite în 8 clase, în funcție de faza dispersă (tabelul 10.3).

T a b e l u l 10.3

Clasificarea sistemelor coloidale liofobe după starea de agregare

Tipul sistemului, după mediul dispergent (în paranteză)	*Faza dispersă*	*Denumirea sistemului*	*Simbolul sistemului*
Aerosoli (G)	Lichidă Solidă	Aeroemulsie (Ceața) Aerosuspensie (Fum)	$L \rightarrow G$ $S \rightarrow G$
Liosoli (L)	Gazoasă Lichidă Solidă	Spumă (emulsie gazoasă) Emulsie Suspensoid(suspensie coloidală)	$G \rightarrow L$ $L \rightarrow L$ $S \rightarrow L$
Soli solizi (S)	Gazoasă Lichidă Solidă	Aerogel ; spumă solidă ; Gel ; Sistem capilar, sol solid ; suspensie solidă	$G \rightarrow S$ $L \rightarrow S$ $S \rightarrow S$

Mai bine studiate și mai importante din punct de vedere practic sînt spumele, emulsiile și suspensoizii (toți liosolii).

Solii lichizi (liosolii) sau soluțiile coloidale propriu-zise se împart în: — *hidrosoli*, în cazul în care mediul de dispersie este apa și — *organosoli* dacă mediul dispergent este un lichid organic.

Se remarcă din tabelul 10.3 că nu există sisteme coloidale (sisteme eterogene) formate din două gaze, deoarece toate gazele se amestecă în orice proporție formînd sisteme omogene.

Scanned with OKEN Scanner

Sistemele coloidale prezintă *proprietăți cinetic-moleculare* (de transport), care pot fi interpretate simplu, dacă *se asimilează particula coloidală cu molecula; faza dispersă cu solvatul* și *mediul de dispersie cu solventul*, privind deci *sistemele disperse* ca un *caz particular al soluțiilor*.

Spre deosebire de situația soluțiilor moleculare, în sistemele coloidale (pentru care particula este considerată un agregat format din n molecule și cu masa moleculară $M_c = nM$) mișcarea termică a particulelor este mai atenuată, pe cînd căderea lor în cîmp gravitațional mai accentuată decît cea a moleculelor.

Sedimentarea. Prin *sedimentare* se înțelege căderea (depunerea) particulelor coloide în cîmp gravitațional. Pentru sistemele monodisperse (cu particule de aproximativ aceeași mărime) s-a constatat că viteza de sedimentare v crește cu pătratul razei particulei r:

$$v = K \cdot r^2,$$

unde K este constanta de sedimentare, ce depinde de densitățile d_1 și d_2 ale fazei disperse și ale mediului de dispersie și de viscozitatea η a mediului de dispersie:

$$K = 2/9 \cdot \frac{d_1 - d_2}{\eta} \cdot g.$$

Să admitem că într-un cilindru se găsește o suspensie monodispersă, de înălțime H (fig. 10.1). Dacă particulele ce se găsesc la înălțimea H au atins fundul cilindrului în procesul de sedimentare după timpul t, viteza v de sedimentare este:

$$v = \frac{H}{t},$$

de unde:

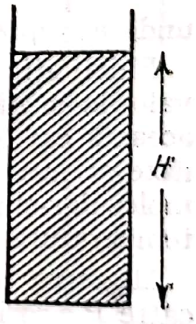
$$t = \frac{H}{K \cdot r^2} \quad \text{și} \quad r = \sqrt{\frac{H}{K \cdot t}}.$$

Timpul de depunere este invers proporțional cu mărimea particulelor. Practic, sedimentarea poate fi utilizată pentru determinarea razei particulei (respectiv a gradului de dispersie) numai la sisteme cu o dispersie puțin avansată (suspensii, emulsii). De fapt pentru sistemele cu grad de dispersie suficient de ridicat, se stabilește așa-numitul echilibru de sedimentare-difuziune, descris de *legea hipsometrică* a lui Laplace (se va discuta în continuare).

În cazul sistemelor polidisperse, acestea pot fi considerate ca o însumare de sisteme monodisperse, fiecare avînd o valoare determinată a razei particulelor ($r_1, r_2 \ldots r_n$).

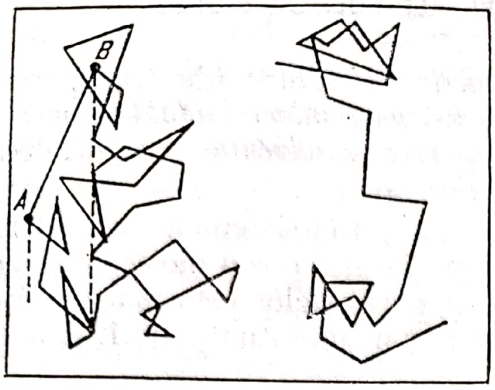
Pentru un timp de sedimentare t_x, raza particulelor r_x din fracțiunea complet sedimentată pînă la momentul respectiv va fi:

$$r_x = \sqrt{\frac{H}{K \cdot t_x}}.$$



10.1. Cilindru de sedimentare.

Scanned with OKEN Scanner



10.2. Schema mișcării browniene.

Este evident că au sedimentat complet în timpul t_x toate fracțiunile cu particule $r > r_x$, pe cînd particulele cu rază $r < r_x$ continuă să se depună.

Sedimentarea, în special pentru sistemele cu grad de dispersie mai ridicat, poate fi grăbită cu ajutorul ultracentrifugelor.

Mișcarea browniană. Examinînd la microscop *particulele mai mici ale unei suspensii*, observăm că ele sînt *animate de o mișcare vie, dezordonată și permanentă* (fig. 10.2). Fenomenul a fost descoperit de botanistul Brown (1828) în cazul particulelor fine de polen. Cauza acestei mișcări este agitația termică a moleculelor mediului de dispersie, în care se află suspendate particulele coloide.

Particulele sistemelor cu grad mic de dispersie, avînd dimensiuni mari au suprafețe mari, ce sînt lovite într-un timp scurt de numeroase molecule ale fazei de dispersie. Repartiția loviturilor fiind aproximativ egală în toate direcțiile, impulsurile se compensează reciproc și particula rămîne practic în repaos. Impulsurile moleculare suferite de o particulă mică, dintr-un sistem cu grad mare de dispersie, nu se compensează. Drept urmare, apare o forță corespunzătoare variațiilor de impuls, ce însoțesc ciocnirile statistic dezordonate dintre moleculele mediului și particulă; această forță denumită de fluctuație determină mișcarea haotică a particulei.

Observarea experimentală a mișcării browniene a arătat că există o variație continuă a numărului de particule n dintr-un volum microscopic (microvolum). Fenomenul de repartiție neregulată a particulelor dintr-un microvolum dat, la temperatură constantă, poartă numele de *fluctuație de densitate*.

Fluctuația densității prezintă fenomenul invers difuziunii, avînd loc cu perturbarea concentrațiilor și aglomerarea particulelor.

Fenomenul apare nu numai în sistemele coloidale, ci și în cele moleculare, deoarece este determinat de agitația termică. De fapt *mișcarea browniană* nu este decît un *caz particular al fenomenelor de fluctuație*. În cazul microvolumelor ce conțin un număr foarte mic de molecule apar aceste fluctuații spontane de densitate (abateri de la numărul mediu de particule). Fluctuația de densitate, $\overline{\delta}$, se poate calcula din relația:

$$\overline{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi n_0}} \simeq \sqrt{\frac{1}{n_0}},$$

unde n_0 reprezintă numărul de particule dintr-un volum foarte mic.

Fluctuația în sensul larg al cuvîntului, reprezintă abaterile spontane de la valorile medii ale diferitelor mărimi fizice, care au un caracter statistic. Din această categorie fac parte mărimile ce depind de mișcările termice dezordonate și întîmplătoare ale particulelor, sau, cu alte cuvinte de proprietățile molecular-cinetice ale substanțelor, cum sînt, de exemplu, densitatea, presiunea, temperatura.

Mișcarea browniană a fost cercetată experimental într-un mod simplu, de către Perrin. Pentru aceasta el s-a servit de un microscop pe sticla căruia se puneau cîteva picături dintr-o suspensie; se alegea o particulă și se reperau la intervale de timp (din 30 în 30 secunde), pozițiile succesive. Lucrînd

Scanned with OKEN Scanner

cu particule de rază cunoscută, Perrin a determinat *numărul lui* Avogadro, N.

Determinarea se bazează pe aplicarea la soli a cunoscutei ecuații a *repartiției hipsometrice* a lui Laplace (repartiția particulelor sub acțiunea forței gravitației, repartiție strîns legată de fenomenul mișcării browniene). *Studiul mișcării browniene* are o deosebită importanță pentru toate științele naturii, fiind *una dintre dovezile concepției materialist dialectice asupra lumii.* Prin studiul mișcării browniene, molecula considerată ca o unitate structurală ipotetică a materiei, a devenit o particulă perfect reală, ale cărei manifestări pot fi sesizate direct.

Difuziunea în sisteme coloidale. Sedimentarea particulelor coloidale suficient de mici, este parțial suprimată, datorită procesului de *difuziune.* Prin difuziune se înțelege: procesul spontan de egalizare a concentrației fazei disperse în întreg volumul sistemului coloidal.

Cauza difuziunii — ca și a mișcării browniene — este *agitația termică dezordonată a moleculelor mediului de dispersie.* Dacă se urmărește difuziunea într-un cilindru de secțiune S (fig. 10.3), particulele vor difuza de jos în sus. Dacă la nivelul x concentrația molară este c, viteza de difuziune stabilită de *legea lui* Fick (dată inițial pentru gaze), este dată de relația:

$$\frac{dn}{dt} = -DS\frac{dc}{dx},$$

în care: viteza de difuziune $\frac{dn}{dt}$ se exprimă prin numărul de moli, n, ce difuzează prin suprafața S în unitatea de timp; $\frac{dc}{dx}$ se numește gradient de concentrație și reprezintă scăderea de concentrație pe o distanță infinit mică dx, în direcția de difuziune (opusă sedimentării); D este coeficientul de difuziune, care caracterizează capacitatea de difuziune a sistemului dispers. (reprezintă cantitatea de substanță care difuzează într-o secundă printr-o suprafață de 1 cm², la un gradient de concentrație egal cu unitatea).

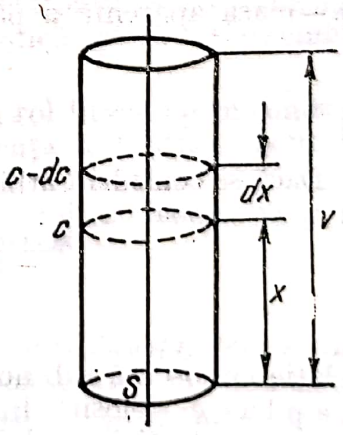
Prin urmare, din *prima lege a lui* Fick, se deduce că *viteza de difuziune este direct proporțională cu suprafața prin care se produce difuziunea și cu gradientul concentrației.*

Calculul gradientului $\frac{dc}{dx}$ nu ar prezenta dificultăți speciale, dacă valoarea sa ar rămîne constantă în timpul procesului de difuziune; în realitate concentrația se modifică în timp. Viteza de modificare a concentrației în timp este dată de *legea a doua a lui* Fick:

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2C}{dx^2}.$$

Coeficientul de difuzie D se determină experimental, prin măsurarea periodică a concentrației în probe luate la diferite înălțimi x ale cilindrului, utilizînd forma integrală a *legii a doua a lui* Fick:

$$\ln\frac{c_1}{c_2} = -\frac{x_2^2 - x_1^2}{4t \cdot D},$$



10.3. Cilindru pentru difuziune.

Scanned with OKEN Scanner

sau ecuația diferențială:

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{-\frac{x_2^2 - x_1^2}{4tD}}$$

Pornind de la *legea lui* Stokes, $F = 6\pi r \eta v$, Einstein a găsit o relație între coeficientul de difuziune, D, viscozitatea mediului, η, și raza particulelor r, cunoscută sub denumirea de *ecuația difuziunii a lui* Einstein:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta},$$

unde: N este *numărul lui* Avogadro; R — constanta universală a gazelor; T—temperatura absolută. Din această relație se poate deduce raza particulei coloidale, cunoscînd pe η și D:

$$r = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta \cdot D}.$$

Echilibrul de sedimentare. S-a arătat că prin *sedimentare* se înțelege depunerea particulelor fazei disperse, sub acțiunea forței gravitaționale. Sedimentarea ar duce în cele din urmă la separarea sistemului dispers în două straturi: un strat în care concentrația în faza dispersă este maximă *(sedimentul)* și un strat ce conține numai *mediul de dispersie.*

Procesului de sedimentare i se opune însă difuziunea spontană, care tinde să egalizeze concentrația fazei disperse în întreg sistemul. Procesele de difuzie și sedimentare se compensează reciproc într-un sistem dat, ducînd la *stabilirea echilibrului de sedimentare—difuziune,* denumit și *echilibru de sedimentare.* Aceasta se concretizează prin egalarea, în orice secțiune a coloanei, a vitezei de difuziune și de sedimentare:

$$\frac{dx}{dt} = Kr^2 \quad \text{și} \quad \frac{dn}{dt} = -S\frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi r\eta}\cdot\frac{dc}{dx}$$

Egalînd vitezele de sedimentare și difuziune, se obține prin integrare:

$$c_2 = c_1 \cdot e^{-\frac{N \cdot m \cdot g(x_2 - x_1)}{RT}},$$

unde: c_2 este concentrația particulelor la nivelul x_2; c_1— la nivelul x_1, iar m—masa aparentă a particulei considerată sferică:

$$m = \frac{4\pi r^3}{3}(d_1 - d_2).$$

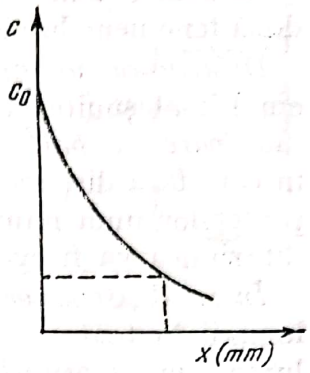
Dacă se consideră arbitrar $x_1 = 0$ ca nivel de zero, la care concentrația $c_1 = c_0$ și $c_2 = c$ se poate scrie:

$$c = c_0 \cdot e^{-\frac{N \cdot m \cdot g}{RT} \cdot x},$$

relația cunoscută sub numele de *legea hipsometrică* sau *legea barometrică a lui* Laplace (folosită inițial pentru a explica repartiția în înălțime a presiunii sau concentrației aerului).

Scanned with OKEN Scanner

Această variație a concentrației particulelor, c, cu înălțimea, x, este reprezentată grafic printr-o curbă exponențială descendentă (fig. 10.4).



10.4. Variația concentrației particulelor de fază dispersă cu înălțimea x.

Aplicînd aceste relații la sistemele coloide cu un grad de dispersie relativ mic (emulsii, suspensii), Perrin și colaboratorii săi au calculat numărul N, obținînd valori între $6{,}5 \cdot 10^{23}$ și $7{,}2 \cdot 10^{23}$, acestea fiind primele determinări directe ale *numărului lui* Avogadro.

Presiunea osmotică. *Presiunea osmotică* depinde de numărul de particule (molecule și ioni) în mișcare. În soluțiile coloidale, presiunea osmotică depinde numai de numărul de particule coloidale și nu de natura și dimensiunile lor.

În toate sistemele diluate cu grad înalt de dispersie (în care se pot neglija forțele de interacțiune dintre particule), presiunea osmotică π trebuie să fie direct proporțională cu concentrația molară c și se calculează cu *ecuațiile* date de van't Hoff.

$$\pi = c\,RT \text{ sau } \pi = i\,c\,RT.$$

Pentru solii liofobi (ca și pentru soluțiile de compuși macromoleculari), presiunea osmotică prezintă unele particularități, comparativ cu soluțiile reale diluate (pentru care s-au stabilit *legile osmozei*).

1. Presiunea osmotică prezintă valori deosebit de mici, de ordinul fracțiunilor de milimetru coloană de mercur, ca urmare a concentrației (c) foarte mică în particule a solilor liofobi.

2. Presiunea osmotică nu variază întotdeauna direct proporțional cu concentrația, valorile obținute experimental sînt de obicei mai mari decît cele calculate. Această anomalie a fost explicată prin așa-numita instabilitate de agregare, adică prin tendința sistemelor de a se agrega (aglutina) sau de a se dezagrega.

3. Între presiunea osmotică și temperatură nu apare întotdeauna o relație de directă proporționalitate (conform *relației* lui van't Hoff). Această particularitate este legată, de asemenea, de instabilitatea de agregare a sistemelor coloide.

4. Impuritățile de substanțe străine cu mase moleculare mici (cristaloizi după denumirea dată de Graham) și în special electroliții, au o influență importantă asupra presiunii osmotice. Presiunea osmotică totală a sistemului nu este aditivă, ca la soluțiile moleculare.

Presiunea osmotică a sistemelor coloide a avut un rol însemnat în cunoașterea modificărilor de structură a solilor, sub influența diferiților factori.

10.1.2. PROPRIETĂȚI OPTICE ALE SISTEMELOR CU GRAD ÎNALT DE DISPERSIE

Dintre *proprietățile optice* se vor discuta *culoarea, opalescența, fenomenul* Faraday-Tyndall. Aceste proprietăți sînt pronunțate în domeniul coloidal de dispersie, datorită diferențelor mari de densitate și de indici de refracție între faza dispersă și mediul de dispersie.

Scanned with OKEN Scanner

La baza fenomenelor optice ale sistemelor cu grad înalt de dispersie se găsesc două fenomene luminoase complexe: *difuziunea și absorbția luminii.*

Difuziunea luminii în sistemele cu grad mai mic de dispersie (suspensii și emulsii obișnuite), are la bază *trei cauze: reflexia luminii de pe suprafețele exterioare ale particulelor, refracția și reflexia interioară totală* (pentru cazul în care faza dispersă este transparentă). Datorită poziției întîmplătoare a suprafețelor unui număr uriaș de particule suspendate în mediul de dispersie, difuziunea va fi egală în toate direcțiile.

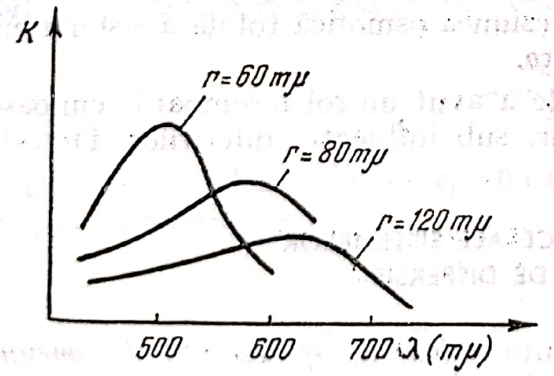
În cazul sistemelor cu grad înalt de dispersie, difuziunea luminii (împrăștierea luminii în toate direcțiile) *se datorește difracției razelor de lumină.* Difracția luminii apare atunci cînd lumina incidentă întîlnește particule de dimensiuni mai mici decît lungimea sa de semiundă.

Culoarea diferită a solilor este *determinată de absorbția selectivă a luminii*, de către substanța fazei disperse și de fenomenul de difracție a luminii. Dacă substanțele ce compun un sistem coloidal (ca și pentru un sistem dispers oarecare), *absorb selectiv* anumite radiații din spectrul vizibil, sistemul capătă *culoarea radiațiilor complementare.* Culoarea multor sisteme variază însă cu gradul de dispersie, astfel că majoritatea soluțiilor coloidale sînt puternic colorate de la alb (soli de colofoniu, cețuri) pînă la negru, trecînd prin toate nuanțele spectrului de culori.

Pe măsură ce raza particulelor crește se constată o reducere a absorbției luminii (maximele de adsorbție sînt mai puțin pronunțate) și o deplasare a maximelor de absorbție a luminii spre lungimi de undă tot mai mari. În figura 10.5 sînt reprezentați coeficienții moleculari de absorbție K și lungimea de undă , λ, pentru care absorbția este maximă, în cazul unor soluri de aur. Solurile cu particule mici absorb în domeniul verde-albastru al spectrului și apar colorate în roșu. Pe măsură ce particulele se măresc, absorbția totală se deplasează în domeniul roșu al spectrului și solul devine albastru.

Prin urmare, *fenomenul de policromie* ce apare la numeroși soli, funcție de metoda de preparare, *se datorește mărimii și formei particulelor coloidale,* acestea influențînd asupra difuziunii luminii. De exemplu, prin centrifugarea solilor violet-albaștri de aur, se obțin soluri roșii, deoarece particulele mari sedimentează.

Opalescența este fenomenul caracteristic solilor, ce se manifestă prin *apariția unei tulbureli* ca și a unei *colorații diferite, atunci cînd solul este privit în lumină reflectată.*



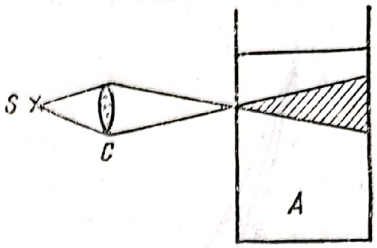
10.5. Curbe de absorbție a luminii pentru diferite soluri de aur.

Culoarea în lumină reflectată apare la lungimi de undă mai mici decît lumina incidentă, astfel că solii albi de colofoniu sau AgI au o opalescență albăstruie.

Fenomenul de opalescență se datorește difracției luminii și este cu atît mai pronunțat cu cît indicii de refracție ai substanței disperse și mediului dispergent sînt mai diferiți.

Efectul Faraday-Tyndall este tot un fenomen de difuziune a luminii. El constă în apariția unui con luminos la trecerea unui fascicul intens de lumină prin soluțiile coloidale.

Privind perpendicular pe direcția fasciculului de lumină incident, ce vine de la sursa S, prin condensatorul C și trece printr-un sol incolor (aflat în cuva A), se observă un con de luminozitate albăstruie (partea haşurată din fig. 10.6).



10.6. *Conul* Faraday-Tyndall.

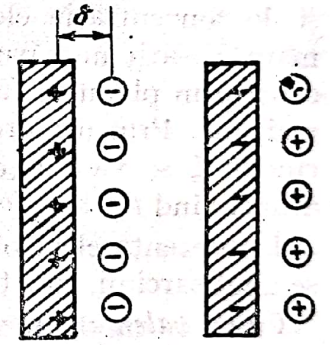
Apariția *conului* Tyndall se explică prin aceea că *particulele coloidale împrăștie* în toate părțile *lumina ce cade asupra lor*. Modul în care se produce difuzarea luminii de către particulele disperse, depinde în primul rînd de dimensiunile lor.

Pentru particulele cu $r = 10^{-5}—10^{-7}$ cm, deci cu grad de dispersie coloidal, lungimea de undă a luminii incidente fiind de ordinul 10^{-5} cm, are loc fenomenul de difracție (devierea luminii de la propagarea liniară). Difracția se caracterizează printr-o redistribuire destul de uniformă a luminii pe toate direcțiile. O astfel de difracție prin neomogenități de dimensiuni mici se numește difuziunea luminii. În sistemele micro- și ultramicroeterogene, astfel de neomogenități sînt chiar particulele coloidale.

10.1.3. PROPRIETĂȚI ELECTROCINETICE ALE SOLILOR LIOFOBI

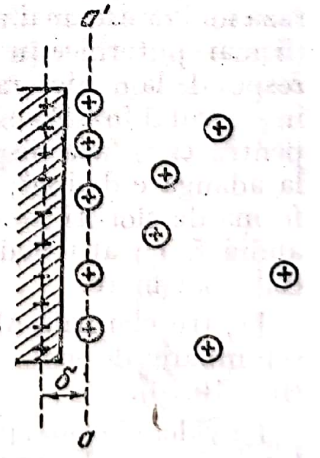
Teoria stratului dublu electric. Sarcina electrică a suprafeței fazei disperse poate să apară datorită adsorbției selective a ionilor la suprafața fazei disperse și datorită disocierii unor molecule de la suprafața fazei disperse.

Sarcinile suprafeței sînt neutralizate de ionii de semn contrar, care formează un al doilea strat electric, numit *strat dublu electric* Helmholtz, în care numărul de sarcini (pozitive sau negative) este egal cu numărul de sarcini de la suprafața fazei disperse (fig. 10.7).

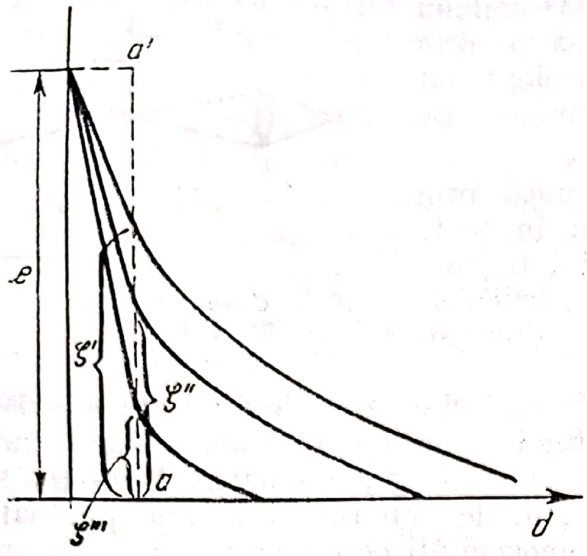


10.7. Stratul dublu electric (Helmholtz).

Unele *fenomene electrocinetice* (electroforeza, electroosmoza etc.) nu pot fi explicate admițînd stratul dublu electric al lui Helmholtz. A fost necesară introducerea noțiunii de strat dublu difuz format din: — ionii determinanți de potențial aflați la suprafața fazei disperse; — stratul aderent delimitat de planul de alunecare $a—a'$ (fig. 10.8) și din stratul difuz. Stratul aderent este format din molecule ale mediului de dispersie, adsorbite la suprafața fazei disperse și din ioni de semn opus suprafeței (contraioni sau antiioni), care neutralizează o parte din ionii determinanți de potențial de la suprafața fazei disperse (spre deosebire de *stratul* Helmholtz). Restul contraionilor se găsesc la o distanță mai mare, formînd stratul difuz. Stratul aderent delimitat prin planul de alunecare $a—a'$, se deplasează întotdeauna împreună cu faza solidă (exemplu: particula coloidală), ca și cum ar face corp comun cu aceasta. La limita dintre faza solidă și faza lichidă, la nivelul planului de alunecare, apare o formă specială de potențial electric numit *potențial electrocinetic*.



10.8. Schema stratului dublu electric difuz.



10.9. Curba de scădere a potențialului.

Valoarea potențialului electrocinetic ξ care ia naștere, nu este determinat de densitatea tuturor sarcinilor pe unitatea de suprafață, ci numai de diferența dintre numărul total de ioni determinanți de potențial (de la suprafața fazei disperse) și numărul de contraioni, care au pătruns prin planul de alunecare în stratul aderent.

Mărimea potențialului ξ este egală cu numărul de contraioni rămași în stratul difuz și este cu atît mai mare cu cît grosimea stratului difuz este mai mare.

În figura 10.9 se ilustrează mărimea potențialului electrocinetic, ce reprezintă o fracțiune din potențialul termodinamic *e*.

Cu cît numărul de antiioni intrați în stratul aderent (sub influența diferiților factori) va fi mai mare, cu atît va fi mai mică grosimea stratului difuz de antiioni, iar potențialelele ξ', ξ'', ξ''' vor fi mai mici.

Grosimea stratului difuz și deci valoarea potențialului ξ, depind nu numai de concentrația antiionilor electrolitului de bază (care conferă sarcina solului) dar și de concentrația electroliților străini. Cu cît această concentrație este mai mare, cu atît numărul de antiioni în stratul aderent este mai mare (prin trecerea prin planul de alunecare), iar numărul de antiioni din stratul difuz va fi mai mic. Prin urmare, la adăugarea de electroliți străini, potențialul electrocinetic ξ se va micșora. *Valoarea potențialului* ξ este *maximă* (egală cu *e*), atunci cînd *toți antiionii se găsesc în stratul difuz.*

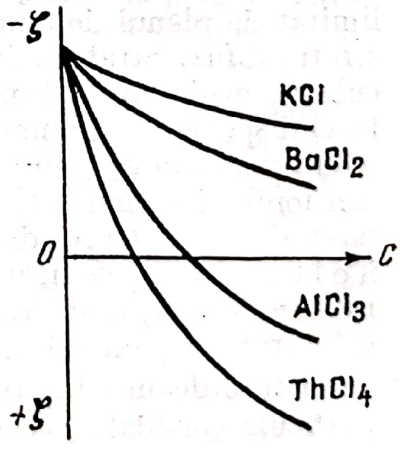
În prezența electroliților, potențialul ξ își modifică mărimea și uneori chiar semnul sarcinii, funcție de capacitatea de adsorbție a ionilor străini.

Cu cît *valența și raza ionilor străini sînt mai mari*, cu atît *influența lor asupra potențialului electrocinetic este mai mare.*

Potențialul ξ va fi cu atît mai mic cu cît valența și raza ionilor este mai mare, ca urmare a unei adsorbții mai puternice în stratul aderent, ceea ce corespunde la o micșorare a numărului de contraioni în stratul difuz. De exemplu pentru un sol de As_2S_3, pentru care faza dispersă este încărcată negativ, la adăugare de ioni: K^+, Ba^{2+}, Al^{3+} sau Th^{4+}, sub formă de cloruri, se constată o scădere a potențialului ξ, cu atît mai mare cu cît valența ionilor este mai mare.

Pentru clorurile $AlCl_3$ și $ThCl_4$ are loc chiar o schimbare de semn a potențialului electrocinetic (fig. 10.10).

La valență egală, puterea de scădere a potențialului variază cu dimensiunea ionilor (respectiv cu gradul de solvatare, care este mai mare cu cît raza



10.10. Influența concentrației și valenței ionilor asupra mărimii și semnului potențialului electrocinetic.

este mai mică), Exemplu, pentru cationii monovalenți seria liotropă a puterii de descărcare este:

$$Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+.$$

Fenomenele electrocinetice apar tocmai datorită încărcării electrice a suprafeței fazei disperse. Aplicînd o forță electromotoare din exterior (un cîmp electric) se produce deplasarea fazelor; la *electroforeză* faza dispersă se mișcă și mediul de dispersie rămîne imobil, iar la *electroosmoză* intră în mișcare mediul de dispersie.

Deplasarea forțată (mecanică) a fazelor are ca efect *apariția de cîmp electric; potențialul de sedimentare* apare atunci cînd faza dispersă este deplasată, iar mediul de dispersie rămîne imobil; *potențialul de curgere* apare cînd mișcarea o efectuează mediul de dispersie, iar faza dispersă rămîne imobilă.

Electroforeza se poate urmări într-un vas în formă de **U**, cu electrozi de platină sau nichel. Dacă se introduce în acest vas un sol de As_2S_3 (cu particule coloidale încărcate negativ) și se leagă electrozii la o sursă de curent continuu, particulele coloidale se vor îndrepta spre electrodul de semn contrar sarcinilor lor, respectiv spre electrodul pozitiv (fig. 10.11).

Sarcina electrică a particulei este dată de diferența dintre sarcina ionilor determinanți de potențial și contraionii din stratul aderent (care se mișcă odată cu particula coloidală).

Viteza de deplasare a particulei coloidale (faza dispersă și strat aderent) este viteza de electroforeză, u, și este direct proporțională cu potențialul electrocinetic ξ, cu f. e. m., E, aplicată, cu constanta dielectrică, ε, a mediului de dispersie și invers proporțională cu viscozitatea, η, a solului și cu distanța l dintre electrozi:

$$u = \frac{\xi \cdot E \cdot \varepsilon}{4\pi \eta l}, \text{ (cm/s)}.$$

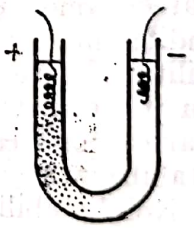
Măsurînd experimental viteza de electroforeză, u, se calculează potențialul electrocinetic ξ.

Electroosmoza este fenomenul ce are la bază deplasarea mediului de dispersie sub acțiunea cîmpului electric.

Aparatul pentru urmărirea electroosmozei este format dintr-un vas de formă de **U**, prevăzut cu doi electrozi, în care se introduce un aluminosilicat fin mojarat (care să prezinte pori fini cu capilare) și deasupra se toarnă apă. La trecerea unui curent continuu prin electrozi, se constată că apa se ridică în brațul cu electrodul negativ, iar în brațul cu electrodul pozitiv nivelul apei scade, ceea ce dovedește că apa a căpătat sarcină electrică pozitivă (fig. 10.12).

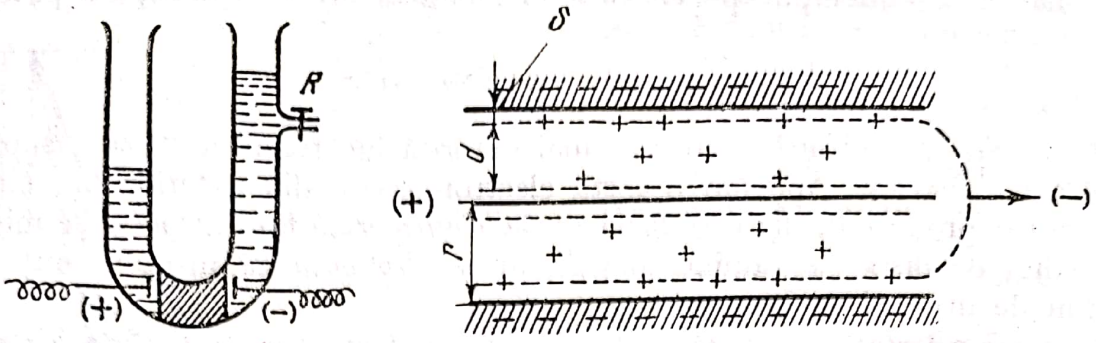
Explicația fenomenului este legată de existența stratului dublu electric în capilare sau diafragme poroase. Dacă pereții interiori ai capilarelor sînt încărcați negativ (în cazul aluminosilicaților), contraionii pozitivi vor fi: — imobili dacă se găsesc în stratul aderent sau — mobili dacă se găsesc în stratul difuz.

Datorită distanței mici între cele două straturi aderente imobile (între pereții capilarei) la deplasarea în cîmp electric a contraionilor din stratul difuz, vor antrena în deplasare și molecule ale mediului de dispersie.



10.11. Schema electroforezei solului de As_2S_3.

Scanned with OKEN Scanner



10.12. Schema aparatului de electroosmoză cu aluminosilicat.

Deplasarea lichidului prin capilare sau prin diafragme din pulberi fine, deci *viteza de electroosmoză* sub influența unei diferențe de potențial E, se măsoară prin volumul, V, al fazei lichide care trece prin diafragmă în unitatea de timp (cm^3/s).

$$V = \frac{\xi \cdot I \cdot \varepsilon}{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \gamma},$$

unde: I este intensitatea curentului electric; γ — conductivitatea lichidului.

Potențialul electrocinetic se determină din volumul V, calculat din cantitatea de lichid ce trece prin capilar sau din presiunea hidrostatică a lichidului din aparatul de electroosmoză.

10.1.4. TEORIA MICELARĂ A STRUCTURII SOLILOR LIOFOBI

În primele decenii ale secolului XX, pe baza teoriei stratului dublu electric s-a creat așa-numita *teorie micelară*, care reușește să explice particularitățile structurii și comportării solilor liofobi.

Potrivit acestei teorii, toți *solii liofobi* sînt alcătuiți din două părți: *micela* și *lichidul intermicelar* (mediul de dispersie al solului). Micelele sînt particule coloidale distincte, care conțin faza dispersă a solului. Structura micelei este mai complicată, fiind o formă superioară de organizare a moleculelor obișnuite.

Micela este constituită dintr-un *nucleu*, ce se găsește în centrul particulei coloidale și care este *format din atomi neutri* (Ag, Au, S) sau din *molecule neutre* (As_2S_3, $Fe(OH)_3$, colofoniu), Numărul de atomi sau molecule, care formează un nucleu, poate varia de la sute la milioane, în funcție de gradul de dispersie al solului și de dimensiunile atomilor, moleculelor.

Structura nucleului este de obicei o structură *tipic cristalină*. La obținerea solului, procesul de cristalizare o dată început, în urma unei reacții oarecare, trebuie să ducă la o creștere a nucleelor în diferite părți ale dizolvantului, deoarece condiția pentru formarea și existența unui sol liofob este comportarea indiferentă a substanței din care este format nucleul față de dizolvant (insolubilitatea nucleului). Alipirea în continuare a nucleelor ce ar trebui să se încheie cu procesul de coagulare, este oprită de prezența celei de a doua părți a micelei, partea ionogenă, care conferă particulei coloidale sarcina electrică și deci stabilizează solul.

Rolul stabilizant al sferei ionice din jurul nucleului micelei constă nu numai în atribuirea unei sarcini de același semn particulelor coloidale (astfel încît să se respingă), dar și în împiedicarea creșterii ulterioare a nucleelor cristaline, inactivîndu-le suprafața.

Scanned with OKEN Scanner

În conformitate cu teoria stratului dublu electric, *partea ionogenă* din jurul nucleului este formată din două *straturi*: *de adsorbție (strat aderent)* și de *difuziune* (strat *difuz*). *Stratul ionogen* încărcat electric, este datorat disocierii moleculelor, care formează masa nucleului, sau adsorbției selective a ionilor existenți în soluție.

Stratul de adsorbție (strat aderent) net delimitat, legat direct și indisolubil de nucleu, conține un număr n de ioni determinanți de potențial (fig. 10.13) și, de asemenea, o parte din antiionii $(n-x)$, care au pătruns prin planul de alunecare. Această sferă ionică formează cu nucleul neutru o granulă de dimensiuni mari, încărcată electric. Atunci cînd are loc deplasarea particulei coloidale (ex. la electroforeză) are loc de fapt deplasarea acestei granule, care poate fi un cation sau un anion.

Sarcina electrică a granulei rezultă din diferența dintre numărul de sarcini de pe suprafața nucleului (ionii determinanți de potențial) și numărul de contraioni din stratul aderent. Ea este neutralizată de numărul de contraioni din stratul difuz, x, care dau mărimea potențialului electrocinetic, ξ.

Antiionii din stratul aderent sau din stratul difuz, pot fi ioni ai electroliților participanți la reacțiile de formare a solului, sau se găsesc ca impurități întîmplătoare.

Structura micelelor se exprimă în mod obișnuit prin formule micelare de forma:

$$\{[\text{Nucleu}] \cdot n\text{K}^+ \cdot (n-x)\ \text{A}^-\}^{x+} \cdot x\text{A}^- \text{ și}$$

$$\{[\text{Nucleu}] \cdot n\text{A}^- \cdot (n-x)\ \text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$$

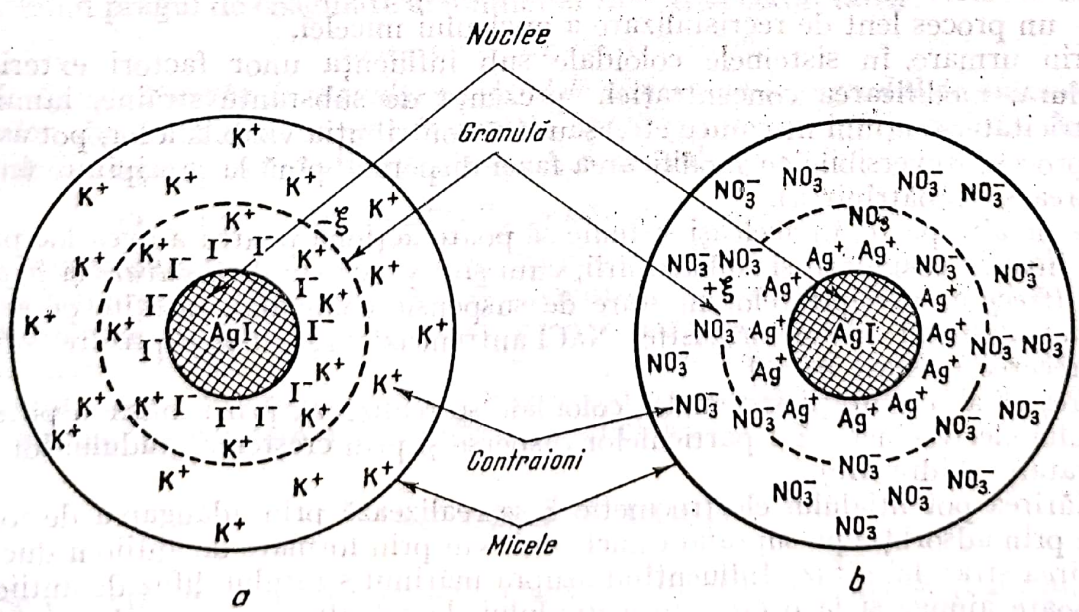
în care: K^+ este un cation monovalent și A^- un anion monovalent. Acoladele cuprind granulele încărcate electric.

De exemplu, pentru cîțiva soli cunoscuți, formulele de structură ale micelelor sînt:

$$\{[\text{AgI}]_m \cdot n\ \text{Ag}^+ \cdot (n-x)\ \text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x\ \text{NO}_3^- \quad (\text{exces } \text{AgNO}_3).$$

$$\{[\text{AgI}]_m \cdot n\text{KI}^- \cdot (n-x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K} \quad (\text{exces KI})$$

$$\{[\text{Fe(OH)}_3]_m \cdot n\text{Fe}^{3+} \cdot 3(n-x)\ \text{Cl}^-\}^{3x+} \cdot 3x\text{Cl}^-$$



10.13. Schema de structură a unei micele:
a — granulă încărcată negativ; *b* — granulă încărcată pozitiv.

Scanned with OKEN Scanner

Ultimul exemplu nu reflectă total realitatea, fenomenul de formare a solului de hidroxid de fier (III) din clorura de fier (III) prin hidroliză, fiind mai complex, se ilustrează în modul următor:

$$FeCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2Cl + 2HCl$$
$$Fe(OH)_2Cl \rightleftharpoons FeOCl + H_2O$$

Oxiclorura poate hidroliza în continuare (parțial):

$$FeOCl + HOH \rightleftharpoons FeO(OH) + HCl$$

astfel că formula micelară a solului este:

$$\{[l FeO(OH) \cdot m FeOCl] \cdot n FeO^+ \cdot (n-x)Cl^-\}^{x+} \cdot x Cl^-$$

10.1.5. STABILITATEA SISTEMELOR COLOIDALE LIOFOBE

Solii liofobi sînt *sisteme relativ puțin stabile*, deoarece au o rezervă de energie liberă superficială. Potrivit celui de-al doilea principiu al termodinamicii, aceste sisteme se caracterizează prin tendința de a se transforma spontan într-o formă mai stabilă, prin micșorarea suprafeței totale a fazei disperse ($\Delta F = \sigma \Delta S$), atunci cînd tensiunea superficială rămîne constantă.

Aceasta se realizează în procesul de alipire (aglutinare) a particulelor coloidale, în procesul de ciocnire a particulelor datorită mișcării browniene, cu formarea unor agregate mai mari. Dacă acest proces se termină prin precipitarea fazei disperse, el poartă numele de *proces de coagulare*. Acest proces ireversibil poate avea loc spontan fără intervenția unor factori externi, sau este accelerat artificial, prin modificarea factorilor externi (în special prin adăugare de electroliți).

Procesele spontane dar lente, de mărire a particulelor din sistemele cu grad coloidal de dispersie, fără modificarea voită a factorilor exteriori, se numesc *autocoagulare* sau *îmbătrînire*.

Cauzele îmbătrînirii sistemelor disperse coloidale sînt:

— *Ciocnirile puternice dintre particule*, care pot duce la învingerea forțelor de respingere dintre particule și la alipirea lor;

— trecerea antiionilor din stratul difuz în interiorul planului de alunecare, avînd ca efect *scăderea potențialului electrocinetic*;

— un proces lent de recristalizare a nucleului micelei.

Prin urmare, în sistemele coloidale sub influența unor factori exteriori (căldura, modificarea concentrației, prezența de substanțe străine, lumina, electricitatea, acțiuni mecanice etc.) sau fără contribuția vizibilă a lor, pot avea loc procese ireversibile cu modificarea fazei disperse, pînă la precipitare (coagularea și îmbătrînirea).

Pe de altă parte, în aceleași sisteme se poate acționa pentru a avea loc procese inverse coagulării și îmbătrînirii, cum sînt procesele de *dizolvare* și *peptizare* (trecerea precipitatelor în stare de suspensie coloidală), însoțite de creșterea stabilității sistemelor. Astfel, NaCl antrenează argilele la peptizare, adică la trecerea în stare de sol.

Creșterea stabilității sistemelor coloidale se realizează prin: mărirea potențialului electrocinetic ξ a particulelor disperse și prin creșterea gradului lor de solvatare (hidratare).

Mărirea potențialului electrocinetic ξ se realizează prin adăugarea de ioni, care prin adsorbție pe suprafața nucleului, sau prin formare de antiioni duc la mărirea stratului difuz. Influențînd asupra mărimii stratului difuz de antiioni se poate ajunge și la o creștere a gradului de solvatare a particulei. Cu cît stratul difuz este mai gros (adică cu cît conține mai mulți antiioni hidratați),

cu atît este mai compactă pătura de hidratare din jurul granulelor și în consecință hidrosolul respectiv are o stabilitate mai mare.

Coagularea este procesul de mărire a particulelor coloidale din soli, prin alipirea lor sub influența unor factori exteriori, ce conduc în final la precipitarea fazei disperse.

Factorii de coagulare a solilor liofobi sînt foarte variați: *creșterea temperaturii; acțiunile mecanice* (agitare, scuturare, centrifugare); *creșterea concentrației în fază dispersă; introducerea de substanțe străine,* în special electroliți.

Toți acești factori contribuie la apropierea particulelor, la învingerea forțelor de respingere și prin urmare la alipirea lor.

Deosebit de importantă este acțiunea electroliților, care chiar în urme pot provoca precipitarea fazei disperse.

Coagularea cu electroliți se conduce după patru reguli generale.

1. *Regula semnului sarcinii,* se referă la ionul din electrolit, care provoacă coagularea. Din electrolit, rolul coagulant îl are ionul cu sarcină contrară sarcinii granulelor particulei coloidale. De exemplu, pentru solii pozitivi cum este solul de hidroxid de fier (III) coagulanții sînt anioni, iar pentru solii negativi (As_2S_3, Ag, Au, colofoniu, celuloza), coagulanți sînt numai cationii.

2. *Pragul de coagulare* reprezintă concentrația minimă de electrolit, necesară pentru a provoca coagularea evidentă a solului, observabilă cu ochiul liber prin schimbarea culorii (sol de Au), prin tulburare, intensificarea opalescenței și depunere de precipitat sau formare de gel.

Mărimea inversă pragului de coagulare se numește *puterea sau capacitatea de coagulare a electrolitului.*

3. *Regula valenței* (*regula* Schultze-Hardy) *exprimă creșterea puterii de coagulare a electroliților,* cu valența ionilor constituenți. Ionii cu valența mai mare, au un prag de coagulare mai scăzut, provocînd coagularea la concentrații mai mici, comparativ cu ionii cu valențe inferioare. Pentru cationii K^+, Ba^{2+} și Al^{3+} raporturile între pragurile de coagulare ale clorurilor respective (în milimoli/l) față de solul negativ de As_2S_3 au valorile:

$$C_{KCl} : C_{BaCl_2} : C_{AlCl_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093,$$

sau luînd pragul de coagulare al ionului al Al^{3+} egal cu unitatea:

$$C_{Al^{3+}} : C_{Ba^{2+}} : C_{K^+} = 1 : 7,4 : 540.$$

4. *Seriile liotrope de coagulare depind de dimensiunile și gradul de hidratare al ionilor,* dar influența lor este diametral opusă pentru anioni și cationi. Astfel, seriile liotrope pentru cationii și anionii monovalenți sînt:

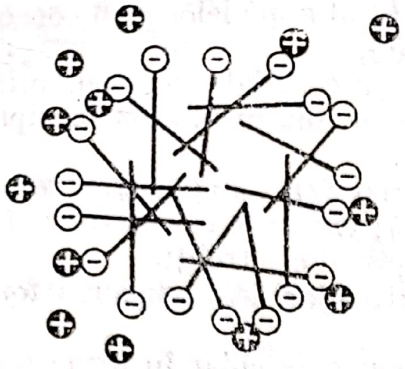
$$Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ \quad \text{și} \quad Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^-.$$

Puterea de coagulare a ionilor organici este în general mai mare decît a ionilor anorganici. Astfel puterea de coagulare a picratului de potasiu, față de hidrosolul de $Al(OH)_3$, este de cinci ori mai mare decît a KCl (legat de puterea mai mare de adsorbție). Puterea de coagulare a ionilor organici cu aceeași valență, crește cu creșterea catenei hidrocarbonate, asemănător cu *regula lui* Traube de creștere a activității superficiale.

10.2. COLOIZI LIOFILI

Se caracterizează prin interacții puternice între faza dispersă și mediul de dispersie. Acești coloizi cuprind: *coloizii de asociație* sau *coloizii micelari* și *soluțiile de compuși macromoleculari.*

Scanned with OKEN Scanner



10.14. Micelă coloidală de săpun în apă.

10.2.1. COLOIZI MICELARI

Coloizii micelari sînt formați din: *acizi grași, alcooli superiori, săpunuri, derivați sulfonici* etc., care împreună cu apa sau alți solvenți, dau prin agitare *dispersii coloidale.*

Deși mărimea moleculelor acestor substanțe este mult inferioară domeniului coloidal, prin asociere în micele, aceste aglomerate prezintă dimensiuni coloidale. Asocierea se datorește structurii deosebite a moleculelor acestor substanțe, a așa-numitei *structuri polar-nepolare* ca urmare a faptului că conțin atît *grupări polare, liofile* (—COOH, —OH, — SO_3H etc.), cît și *catene hidrocarbonate nepolare, liofobe.* La dispersarea acestor substanțe în mediu apos, porțiunile nepolare se vor atrage reciproc prin *forțe* van der Waals, determinînd aglomerarea moleculelor, iar grupările polare, hidrofile, se vor orienta spre exterior interacționînd cu apa.

În cazul săpunului, gruparea polară —COONa, disociază în apă, astfel că agregatul va avea sarcină negativă, conferită de anionii $R—COO^-$. Ionii Na^+ din soluție joacă rolul de contraioni, formîndu-se astfel o micelă coloidală stabilă, în urma formării păturii de hidratare a contraionilor (fig. 10.14).

În solvenți organici de tip ulei, orientarea moleculelor se face invers, prin asocierea grupărilor considerate polare spre interiorul micelei, iar grupările nepolare care interacționează cu solventul organic, se vor găsi spre extremitatea micelei.

Se pot obține soluri sau geluri micelare, funcție de concentrația acestora în substanța polar-nepolară.

10.2.2. COLOIZI MACROMOLECULARI

Acești coloizi liofili sînt dispersii moleculare în care moleculele au dimensiuni în domeniul coloidal (1—100 mμ). De exemplu: proteinele solubile (albuminele), hidrații de carbon (amidonul), dioxidul de siliciu coloidal în apă, sau cauciucurile, rășinile naturale și sintetice, bitumurile etc. în solvenți organici, formează *coloizi macromoleculari.*

Interacțiunile puternice ce există între macromoleculele și moleculele mediului de dispersie, conferă următoarele caracteristici acestor soli liofili:

— formarea solului are loc spontan prin simpla dizolvare, la punerea în contact a fazei disperse cu mediul de dispersie;

— sistemele sînt termodinamic stabile;

— caracterul reversibil al procesului de formare al solului (solul se reface cînd se adaugă mediul de dispersie, care fusese îndepărtat).

Ca dovadă că în cazul coloizilor macromoleculari dispersia este moleculară, se pot da proprietățile lor (similare celor ale soluțiilor moleculare) și anume: presiunea osmotică, creșterea punctului de fierbere, coborîrea punctului de congelare etc.

Stabilitatea lor mult mai mare, comparativ cu a solilor liofobi, este asigurată de existența unei pelicule de solvent reținută intim, prin adsorbție de macromoleculă (înveliș similar celui de solvatare a ionilor sau moleculelor), care prin caracterul său liofil are capacitatea de a interacționa cu masa de solvent.

Scanned with OKEN Scanner

Prezența învelișului liofil nu îngăduie apropierea și contopirea nucleelor și deci nu mai este necesară o stabilizare prin ioni ca în cazul coloizilor liofobi.

10.2.3. COAGULAREA SOLUȚIILOR DE COMPUȘI MACROMOLECULARI

Coagularea soluțiilor de compuși macromoleculari reprezintă un *proces complex*, total diferit coagulării solilor liofobi (pe baza modificării potențialului electrocinetic la suprafața particulei coloidale), astfel încît însăși *termenul de coagulare* se înlocuiește prin: *salifiere și gelifiere.*

La soluțiile de coloizi macromoleculari, potențialul ξ nu are nici un rol în procesul de coagulare, cele mai multe din aceste sisteme neavînd chiar sarcină electrică, sau sarcina lor depinzînd de valoarea *p*H-ului soluției.

Salifierea. Sub acțiunea unor cantități foarte mari de substanțe mai ales electroliți, asupra soluțiilor de polimeri se produce o separare, o precipitare a fazei dispersă (polimerul dizolvat).

Așa cum se știe, coagularea solilor liofobi necesită o cantitate infimă de electrolit, în timp ce pentru salifiere sînt necesare soluții foarte concentrate, uneori chiar saturate.

Mecanismul salifierii este total diferit coagulării solilor liofobi; el nu se datorește modificării potențialului ξ al particulelor disperse, ci constă în *distrugerea legăturii dintre particulele polimerului și solvent.* Cu alte cuvinte, are loc micșorarea solubilității polimerului odată cu desolvatarea lui, ceea ce duce la coagulare.

Explicarea fenomenului de desolvatare este aceea că o parte din dizolvant, care se consumă pentru solvatarea noii sări adăugată, pierde posibilitatea de a participa la dizolvarea polimerului. Soluția devine suprasaturată în polimer, fapt care duce la precipitarea unei cantități de compus macromolecular. Din acest punct de vedere, puterea de salifiere a sărurilor adăugate la soluția de polimer, este cu atît mai pronunțată cu cît gradul lor propriu de solvatare este mai mare.

Acțiunea salifiantă a diferitelor substanțe constă în *solvatarea lor proprie*, ca urmare a desolvatării moleculelor de polimeri. Aceste substanțe pot fi electroliți (săruri) sau neelectroliți (alcool, acetonă), cu condiția să interacționeze cu moleculele de solvent, micșorînd astfel solubilitatea polimerului.

La salifiere principalul rol revine *anionilor*, care în funcție de acțiunea salifiantă formează următoarea serie liotropă:

$$C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > SCN^-.$$

Într-o serie liotropă a cationilor (cu acțiune salifiantă mai mică decît a anionilor) aceștia se pot aranja în ordinea:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ \quad \text{și} \quad Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}.$$

Primii ioni din serii sînt cei cu grad mai mare de solvatare, iar efectul lor este similar unei creșteri a interacțiilor dintre moleculele solventului *(ioni strictori)*, ceea ce duce la o scădere a puterii de dizolvare a solventului față de moleculele de polimer.

În afară de *natura* și *concentrația agentului de salifiere*, salifierea este puternic influențată și de *capacitatea de solubilizare a polimerului în dizolvantul respectiv*; cu cît această solubilizare este mai mică, cu atît salifierea este mai rapidă. La același compus macromolecular *solubilitatea depinde de gradul de polimerizare* (de lungimea macromoleculelor), deci de *masa moleculară a polimerului*. Cu cît macromoleculele sînt mai mari, cu atît solubilitatea polimerului este mai

Scanned with OKEN Scanner

mică, astfel că folosind cantități diferite de salifiant, se poate efectua o *salifiere fracționată,* începînd cu polimerii din amestec cu grad maxim de polimerizare.

Salifierea are o mare importanță practică în diferite procese tehnologice: — fabricarea săpunurilor prin adăugare de NaCl, la salifierea coloranților, colofoniului etc.

Salifierea polimerilor care au sarcină electrică (exemplu proteinele), depinde în mare măsură și de *p*H-ul mediului.

Proteinele fiind aminoacizi au în moleculă atît grupări acide (—COOH), cît și bazice ($-NH_2$), astfel că în soluția apoasă vor disocia în macroradicali anionici sau cationici, în funcție de *p*H-ul mediului de dispersie. Astfel în mediu bazic, baza va consuma ionii H^+ ai proteinei, determinînd formarea de macroanioni, care se resping electrostatic, mărind stabilitatea solului liofil.

$$H_2N-R-COOH + OH^- \rightarrow H_2O + H_2N-R-COO^-$$

În mediu acid (de exemplu în prezență de HCl), macrocationul ce se formează nu mai duce la creșterea stabilității, deoarece sarcina lui este compensată de anionii existenți în soluție (ionii de Cl^-):

$$H_2N-R-COOH + HCl \rightarrow H_3N^+-R-COOH + Cl^-$$

Stabilitatea coloidului este minimă la acea valoare a *p*H-ului pentru care încărcarea electrică devine nulă (punct *izoelectric*). De aceasta se ține seamă în practică la coagularea spumelor, la separarea apei din țițeiuri, în procese biochimice etc.

Coacervarea reprezintă o formă deosebită de coagulare a soluțiilor de coloizi macromoleculari (mai ales proteine). Ea are loc sub acțiunea sărurilor și este însoțită ca și salifierea de separarea în faze. Coacervarea se deosebește de salifiere prin aceea că substanța fazei disperse nu se separă de dizolvant sub forma unor flocoane, care apoi formează precipitate, ci se adună la început sub forma unor picături primare lichide, invizibile cu ochiul liber (vizibile ultramicroscopic), care apoi se strîng în picături mai mari, picături secundare, cu pături comune de hidratare, ce devin vizibile. Procesul se termină cu separarea sistemului în două straturi lichide.

De obicei, stratul superior este o soluție concentrată de polimer și se numește *coacervat,* iar stratul inferior este o soluție diluată de polimer în mediul de dispersie. Ca aspect exterior, procesul de coacervare este similar cu procesul de stratificare a două lichide nemiscibile, emulsionate în prealabil (de exemplu, ulei și apă).

În procesul de coacervare, fiecare moleculă își păstrează pătura de hidratare, astfel că nu se va separa complet de dizolvant.

Gelifierea (gelatinizarea) este a doua formă de coagulare a solilor liofili.

Gelifierea se deosebește de cealaltă formă de coagulare a coloizilor macromoleculari — salifierea — prin aceea că nu se produce o separare a sistemului în două faze, cu formarea unui precipitat, ci întregul sistem trece într-un gel. Din această etapă de coagulare se poate trece la coagularea propriu-zisă, cu separare de precipitat prin salifiere sau prin *sinereză.*

În funcție de concentrație dar mai ales de temperatură, un sol trece (prin evaporare sau răcire) în gel, cu apariția de modificări nete ale proprietăților mecanice ale sistemului: creșterea viscozității (pînă la dispariția curgerii); apariția unor proprietăți mecanice asemănătoare solidelor (duritate, flexibilitate și rezistență mecanică) etc.

Mecanismul gelifierii se explică prin *asocierea macromoleculelor cu formarea unei rețele tridimensionale,* în interiorul căreia se găsesc moleculele de solvent.

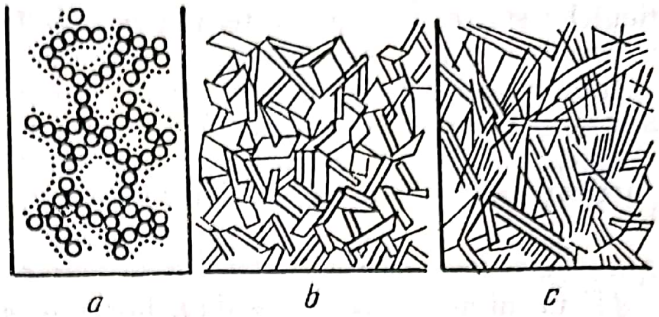
Scanned with OKEN Scanner

Macromoleculele asociate sînt înconjurate cu un strat aderent de solvent (linia punctată din figura 10.15), ducînd la *structuri corpusculare* (*a*), *lamelare* (*b*) sau *fibrilare* (*c*) de gel.

Reversibilitatea trecerii,

$$\text{Sol} \underset{t°C(\text{mare})}{\overset{t°C(\text{mică})}{\rightleftharpoons}} \text{Gel}$$

se explică prin mobilitatea macromoleculelor în aceste ansambluri, funcție de temperatură. Rigiditatea gelului este cu atît mai mare cu cît rețeaua tridimensională formată de macromolecule este mai compactă și îngrădește astfel mai bine moleculele de solvent.



10.15. Structuri de geluri:
a — structuri corpusculare; *b* — structuri lamelare; *c* — stucturi fibrilare.

Este interesant, că tocmai datorită acestor structurări, gelurile care pot să conțină adeseori 99% și chiar mai mult dizolvant lichid (de obicei apă), capătă proprietăți mecanice caracteristice corpurilor solide.

În funcție de tipurile de legături ce pot apărea între particulele de polimeri, se deosebesc *trei tipuri principale de gelifiere:*

1) Gelifierea coagulativă care este rezultatul *simplei agregări a macromoleculelor,* sub influența forțelor intermoleculare de tip van der Waals. Cu ajutorul acestor forțe slabe, se formează o *rețea afînată,* faza lichidă rămînînd prinsă în ochiurile rețelei (ex. gelatina). La încălzire, prin creșterea agitației termice, mobilitatea macromoleculelor crește, desprinzîndu-se din rețea și trecînd în sol, pe măsură ce energia lor cinetică învinge *forțele de atracție* van der Waals.

2) Gelifierea ca rezultat al formării unor asocieri, ca urmare a unor punți de hidrogen, între molecule polare de polimeri.

3) Gelifierea ca rezultat al unor legături chimice între moleculele de polimeri, ca urmare a formării unor *punți între lanțurile de macromolecule,* în urma adăugării unor agenți din exterior.

De obicei este greu să se facă o delimitare între gelifiere coagulativă (cea mai răspîndită) și celelalte tipuri.

Proprietățile mecanice de tip corp solid ale gelurilor, se datoresc ansamblului a două cauze importante. Principala cauză este interacțiunea de coagulare a macromoleculelor, adică coeziunea fazei dispersă. O altă cauză se presupune că ar fi datorată așezării orientate, compacte a păturilor de solvatare, formate din moleculele de dizolvant. Proprietățile de solid elastic sînt mai crescute cu cît grosimea păturilor de solvatare este mai mică, atît datorită creșterii interacțiilor de coagulare dintre macromolecule, dar și datorită apariției proprietăților de corp solid a însuși stratului care separă particulele. Acest strat de solvatare împiedică și agregarea în continuare, cu separarea a două faze (ca la salifiere sau la coacervare).

Procesul de gelifiere este influențat de: natura și concentrația fazei disperse; temperatură; prezența electroliților; *p*H; procesele de adsorbție și de solvatare.

Pe măsură ce crește concentrația fazei disperse, viteza de gelifiere crește, ca urmare a micșorării distanței între macromolecule. Pentru fiecare sistem există o concentrație minimă pentru o temperatură dată, sub care procesul de gelifiere nu mai poate avea loc.

Scanned with OKEN Scanner

Creșterea temperaturii mărește viteza de mișcare (translație, rotație) a particulelor și deci gelifierea este îngreunată. La scăderea temperaturii se mărește viteza de gelifiere, se accentuează proprietățile mecanice ale gelului.

Influența electroliților este mai importantă, dacă pot interacționa chimic cu particulele coloidale. Efectul sărurilor asupra gelifierii este asemănător celui de la salifiere, efectul mai important fiind al anionilor, care pot fi repartizați într-o serie de gelifiere:

$$SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > SCN^-.$$

*p*H-ul influențează viteza de gelifiere a polimerilor amfoliți (proteine), care au structuri diferite în prezența ionilor H^+ sau OH^-. Ca și la salifiere, gelifierea are viteză maximă la acel *p*H la care se atinge punctul izoelectric ($\xi = 0$).

Pentru majoritatea coloizilor liofili, trecerea solului în gel și invers, este un proces reversibil (funcție de temperatură, sau la îndepărtare sau adaos de solvent). În aceste cazuri se formează geluri elastice (exemplu gelatina).

Dacă la gelifiere se formează geluri neelastice sau fragile procesul de gelifiere este ireversibil. De exemplu, gelul de dioxid de siliciu obținut prin reacția chimică ireversibilă:

$$nH_2SiO_3 \rightarrow nH_2O + (SiO_2)_n$$

De un interes deosebit se bucură gelurile elastice pentru care reversibilitatea sol⇌gel, respectiv distrugerea și revenirea au loc la aceeași temperatură și concentrație, sub influența unor agenți mecanici, cum ar fi agitarea. Această trecere izotermă și reversibilă gel-sol, sub influența unor acțiuni mecanice se numește *tixotropie. Tixotropia corespunde unor fenomene de distrugere și apoi refacere în timp a structurii scheletului gelului.* Asemenea fenomene de structurare-destructurare pot fi puse în evidență atît la soluții de coloizi macromoleculari în curs de gelifiere, ca și la alte sisteme disperse cu particule alungite cum sînt și unele varietăți de argilă.

Tixotropia explică soliditatea înșelătoare a terenurilor mlăștinoase, unele alunecări de terenuri, lipsa soliditățiii unor fundații în terenuri argiloase, care în prezența unor vibrații transformă gelul în sol tixotrop, cu pierderea rezistenței mecanice.

Dacă în unele cazuri tixotropia trebuie evitată, în alte cazuri ea este folositoare. Astfel, în cazul noroaielor de foraj se realizează geluri tixotropice de bentonite, în care nu are loc sedimentarea și se micșorează astfel efortul de forare al sapei.

Sinereza. Fenomenul de separare a unui gel cu structură compactă, avînd la suprafață lichid, de numește sinereză. Sinereza se întîlnește la: coagularea sîngelui, a laptelui, a gelurilor din argile etc.

Acest proces de separare finală a gelului în două faze: — un *gel mai concentrat (cheag sineretic)* și un *sol foarte diluat în polimer,* se datorește structurii afînate a gelurilor, în ochiurile rețelei lor tridimensionale fiind reținută o cantitate mare de solvent. În timp însă, dacă macromoleculele sînt filiforme se pot apropia, se așază paralel într-o rețea mai strînsă eliminîndu-se o parte din solvent.

10.3. EMULSII

Emulsiile sînt sisteme disperse în care ambele faze sînt lichide; unul dintre lichide, L_1, este dispersat sub formă de picături în cel de-al doilea lichid, L_2, cu care practic nu este miscibil și care formează mediul de dispersie.

Scanned with OKEN Scanner

Dimensiunea particulelor disperse (picături, globule) din emulsii variază între 1 și 50 μ, formînd sisteme cu grad mic de dispersie (spre deosebire de emulsoizi, pentru care picăturile au dimensiuni coloidale).

Tipuri de emulsii. Cele două faze ale unei emulsii diferă prin caracterul moleculelor din care sînt formate; dacă una din faze este constituită din molecule polare (de regulă apa), cealaltă fază trebuie să fie nepolară sau puțin polară (ulei), pentru a fi reciproc insolubile.

Emulsiile se împart în două categorii:

— *emulsii de tip ulei în apă*, notate $U \rightarrow A$ sau U/A, în care lichidul dispersat este cel nepolar, (tip ulei), iar mediul dispergent continuu este lichidul polar (tip apă);

— *emulsii de tip apă în ulei* notate $A \rightarrow U$ sau A/U, cînd faza dispersă (exemplu apa divizată ca picături) are polaritate mai ridicată decît lichidul dispergent (uleiul simbolizînd lichidul nepolar).

Funcție de cantitatea de fază dispersă, emulsiile se împart în: *emulsii diluate*, dacă conținutul fazei dispersă este mai mic de 2% și *emulsii concentrate*, dacă depășește valoarea de 2% din volumul emulsiei.

Emulsiile se obțin de obicei prin dispersarea unui lichid în celălalt, proces ce poartă numele de *emulsionare*. Dispersarea se realizează mecanic prin scuturare mecanică, agitare cu lopeți, presarea lichidului prin duze sau cu ajutorul ultrasunetelor, fiind necesar un lucru mecanic proporțional cu tensiunea interfacială ce apare la limita de separare a celor două lichide. Lucrul mecanic trebuie să fie cu atît mai mare cu cît tensiunea interfacială este mai mare și de asemenea, cu cît urmărim un grad de dispersie mai avansat.

Tipul emulsiei obținută (A/U sau U/A) depinde de raportul între cantitățile celor două faze, cantitatea mai mare fiind mediul dispergent, dar mai ales de natura emulsionatului (emulgator) care se adaugă. Emulsionanții au rolul de a forma membrane superficiale protectoare pentru una din cele două faze (protejează picăturile).

În practică se folosesc două feluri de emulsionanți:

— *emulsionanți coloidali*, care sînt substanțe superficial active cum sînt săpunurile (săruri ale acizilor grași superiori cu C_{12}—C_{18}), sau substanțe macromoleculare ca: albumină, gelatină, gume, amidon etc;

— *emulsionanți solizi* sub formă de pulberi cu grad de dispersie ridicat, cum ar fi *pulberile hidrofile:* $CaCO_3$, $MgCO_3$, Al_2O_3, argila cît și cele *hidrofobe:* negru de fum, parafină etc.

Conform unei reguli stabilită de Bancroft (1913) în prezența unui emulsionant solubil în apă se obține o emulsie de tip U/A, pe cînd emulsionantul solubil în faza nepolară determină apariția emulsiei A/U. Prin urmare, faza lichidă care dizolvă mai bine emulsionantul devine mediul de dispersie.

În cazul emulsiilor diluate, stabilitatea crește prin adăugarea de ioni stabilizanți. Ca și la solii liofobi, ionii adăugați conduc la o mărire a încărcării suprafeței, ca urmare a adsorbției ionilor. Particulele de emulsie încărcate electric de același semn se vor respinge cu atît mai mult cu cît potențialul suprafeței este mai mare, astfel că nu va avea loc procesul de contopire a particulelor.

În cazul emulsiilor concentrate datorită creșterii apreciabile a suprafeței de separare între cele două lichide (ΔS), sistemul dispers capătă o rezervă mare de energie superficială liberă $\Delta F = \sigma \Delta S$ și deci o stabilitate redusă. Dacă sistemului i se adaugă un emulsionant (substanță tensioactivă care să-i micșoreze tensiunea superficială), după încetarea acțiunii forței exterioare ce a produs dispersarea începe procesul spontan de micșorare a suprafeței, prin contopirea picăturilor fine din faza dispersă, în picături din ce în ce mai mari.

Scanned with OKEN Scanner

Procesul de contopire spontană a picăturilor fazei disperse ce se încheie prin stratificarea completă a sistemului în două faze lichide se numește *coalescență*. Coalescența este o formă specială de coagulare prin care particulele nu se contopesc ci numai se alipesc.

Substanțele superficial active avînd o adsorbție pozitivă, micșorează tensiunea superficială σ dintre faze (tensiune interfacială), iar dacă sînt în același timp și electroliți prezintă o acțiune stabilizantă și mai mare, prin formare de straturi electrice în jurul particulelor de fază dispersă (prin adsorbție).

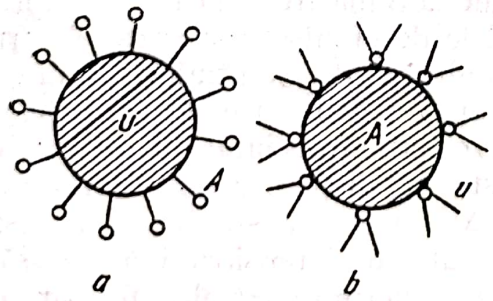
Acțiunea puternic emulsionantă a unor substanțe ce nu sînt electroliți și nu au nici o activitate superficială mare (coloizi macromoleculari, pulberi solide) explică rolul emulgatorilor în special ca agent formator a unor pelicule protectoare pe suprafața picăturilor, pelicule cu rezistență mecanică bună, care împiedică coalescența.

10.3.1. MECANISMUL ACȚIUNII EMULSIONANTE A SUBSTANȚELOR SUPERFICIAL ACTIVE

Dacă două lichide nemiscibile unul polar și altul nepolar (apă și ulei) sînt supuse dispersării în prezența unei substanțe superficial active solubilă în apă (acizi organici sau sărurile lor alcaline, alcooli etc.) se formează la început ambele emulsii de *tip* A/U și U/A. Dar emulsia de *tip* U/A este cea stabilizată de emulgator și se menține, iar cealaltă A/U este instabilă și se distruge.

De exemplu în prezență de oleat de sodiu sau alte săpunuri ale metalelor alcaline, R—COOM, fiind solubile în apă, grupările polare (reprezentate prin cercuri) — COO^-M^+ intră în faza apoasă, A, iar catenele hidrocarbonate (reprezentate prin linii) se orientează spre faza nepolară, U. În acest caz se formează o emulsie de *tip* U/A stabilă (fig. 10.16), deoarece pe suprafața picăturilor de ulei, tensiunea interfacială dintre faze se micșorează. În același timp are loc hidrofilizarea suprafeței, prin formarea unei pelicule hidratată de emulgator, care leagă strîns suprafața picăturii de mediul dispergent (apa) și împiedică coalescența picăturilor. Deoarece grupările polare ale emulsionantului $—COO^-M^+$, pot disocia în mediu apos în ioni $—COO^-$ și M^+, la suprafața particulei apare și dublul strat electric, la un potențial electrocinetic ξ, ceea ce contribuie în plus la stabilizarea emulsiei.

Emulsionanții solubili în lichide nepolare (hidrofobi) cum ar fi săpunurile unor metale (Ca^{2+}, Al^{3+}), colodiul etc. formează la suprafața picăturilor de apă straturi de adsorbție, cu grupările hidrocarbonate îndreptate spre exterior, spre uleiul în care sînt solubile (fig. 10.16, *b*). Și în acest caz stratul de solvatare obținut va împiedica coalescența, obținîndu-se emulsii stabile de *tip* A/U.



10.16. Schema emulsiilor stabilizate: *a* – de tip U/A; *b* – de tip A/U.

Moleculele unui emulgator hidrofob nu pot să stabilizeze picăturile de ulei dispersate în apă, prin orientarea inversă cu grupările hidrocarbonate spre picătura de ulei. În acest caz nu se formează peliculă protectoare; substanța tensioactivă aleasă fiind hidrofobă, tinde să se dizolve în totalitate în picătura de ulei, distrugînd-o.

În concluzie, orice substanță tensioactivă avînd două grupări una hidrofilă

Scanned with OKEN Scanner

și una hidrofobă, atunci cînd funcționează hidrofil, gruparea polară are caracterul predominant, și va determina întotdeauna formarea unei emulsii de *tip U/A*, ca urmare a formării unei pelicule protectoare de hidratare la suprafața picăturii de ulei (gruparea polară a substanței tensioactive interacționează puternic cu apa din sistem). Invers, dacă gruparea hidrofobă are caracterul predominant, stratul protector este dat de moleculele nepolare de ulei, care interacționează cu radicalii hidrocarbonați ai emulgatorului, dînd o emulsie stabilă de tip A/U.

Din cele arătate mai sus, s-a evidențiat *legătura dintre natura emulgatorului și tipul emulsiei*. Astfel, dacă la o emulsie de *tip U/A* stabilizată cu un acid gras sau cu un săpun de sodiu sau potasiu, se adaugă prin agitare o soluție de $CaCl_2$, emulsia se va schimba în emulsie de *tip A/U*. Această acțiune contradictorie se datorește formării unui nou emulgator: sarea de calciu a acidului gras respectiv, cu caracter hidrofob (greu solubilă în apă):

$$\begin{matrix} R-COOK \\ R-COOK \end{matrix} \; + CaCl_2 \rightarrow \; \begin{matrix} R-COO \\ R-COO \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup Ca + 2KCl$$

Dacă la noua emulsie formată se adaugă o cantitate suficientă de hidroxid alcalin (NaOH, KOH), pentru ca emulsionantul să se transforme în săpun solubil în apă, se formează din nou emulsia de tip *U/A*.

Acest fenomen de transformare reciprocă a celor două tipuri de emulsii se numește *inversarea fazelor* și se poate reprezenta schematic:

$$U/A \rightleftharpoons A/U$$

Pentru o cantitate insuficientă de inversor se poate ajunge la un echilibru în care efectele de emulsionare se pot compensa, astfel că emulsia se poate sparge (are loc coalescența).

10.3.2. MECANISMUL ACȚIUNII EMULSIONANTE A EMULGATORILOR SOLIZI

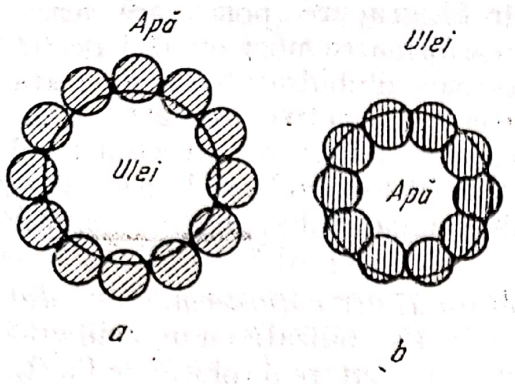
Acțiunea emulsionantă se datorește în acest caz formării de pături solide rezistente în jurul picăturilor, astfel încît suprafața de contact dintre cele două faze (dispersă și dispergentă) să fie minimă. *Emulsionanții solizi nu modifică tensiunea interfacială a fazelor lichide*; acțiunea emulsionantă se datorește umectării diferite de către cele două lichide a emulgatorului solid.

Emulgatorii solizi hidrofili (argila, creta, gipsul) stabilizează emulsiile de *tip U/A*, iar emulgatorii hidrofobi sau oleofili (negru de fum) stabilizează emulsiile de *tip A/U*. Se observă că și în acest caz este valabilă *regula lui* B a n c r o f t, sub forma: *lichidul care umectează mai bine pulberea devine mediu de dispersie*.

Mecanismul acestei acțiuni de stabilizare este reprezentat schematic în figura 10.17 pentru cazul unui emulgator solid hidrofil. Din ambele tipuri de emulsii care se formează, se păstrează în stare stabilă numai emulsia de *tip U/A*, iar cea de *tip A/U* se distruge.

Pentru emulsia de *tip U/A* particulele solide (de exemplu argila) se dispun la extremitatea picăturii de ulei, fiind cufundate aproape în întregime în apă, solidul fiind hidrofil. Astfel, se formează pe suprafața picăturilor de ulei o pătură solidă rezistentă, compactă.

Scanned with OKEN Scanner



10.17. Schema acțiunii unui emulgator solid hidrofil cu stabilizarea emulsiei *U/A* (*a*) și distrugerea emulsiei *A/U* (*b*).

În cazul emulsiei de *tip A/U* particula solidă hidrofilă va fi trasă în interiorul picăturii de apă (fig. 10.17, *b*) și nu mai formează un strat protector compact la suprafața picăturii de apă. Existînd suprafețe mai mari neprotejate (comparativ cu emulsia *U/A*), la ciocnirea cu celelalte picături, are loc coalescența.

Dacă drept emulsionant se folosește o pulbere hidrofobă (negru de fum), după același considerent emulsia stabilă va fi de *tip A/U*, prin protejarea picăturilor de apă, cu care pulberea nu interacționează.

Analiza emulsiilor se referă la determinarea tipului de emulsie, prin trei procedee.

Picătura de emulsie se pune în contact cu o picătură de apă sau cu o picătură de ulei; mediul dispergent al emulsiei va fi acela al lichidului cu care s-a contopit picătura de emulsie. (Exemplu: dacă picătura de emulsie s-a contopit cu apa, emulsia este de *tip U/A*).

Funcție de conductibilitatea electrică: dacă emulsia conduce curentul electric, mediul dispergent este apa (emulsie *tip U/A*), iar dacă nu conduce, sau conduce foarte slab curentul electric, mediul dispergent este uleiul (emulsie *tip A/U*).

Adăugînd un colorant solubil în ulei, dar insolubil în apă (exemplu Sudan III), dacă coloraţia picăturii apare imediat, mediul dispergent este uleiul, deci emulsia este de *tip A/U*. La microscop se observă picături albe pe fond roșu.

10.3.3. DEZEMULSIONAREA

Este procesul de separare a celor două faze lichide în două straturi, ca urmare a procesului de coalescență. Coalescența emulsiilor diluate (stabilizate numai de stratul dublu electric), se poate realiza prin adăugarea unor electroliți coagulanți (exemplu NaCl).

Emulsiile concentrate stabilizate cu diferiți emulsionanți, se pot dezemulsiona prin următoarele metode:

1) Stratificarea emulsiei prin repaos îndelungat, prin *centrifugare* sau prin *distrugerea peliculelor protectoare pe cale mecanică*; sînt procedee care nu prezintă întotdeauna o eficiență bună.

2) Distrugerea peliculelor protectoare cu ajutorul unor agenți chimici. De exemplu, la obținerea cauciucului din latex natural, se folosesc acizi tari.

3) Acțiunea substanțelor care pot inversa fazele (inversori) conducînd procesul pînă la un stadiu intermediar între emulsia *tip U/A* și *A/U*. Inversarea unei emulsii poate fi provocată prin adăugarea unui emulgator care stabilizează tipul de emulsie opus, sau prin adăugarea unei substanțe care schimbă natura emulgatorului.

4) Spargerea emulsiei prin metoda electrică sub acțiunea unui cîmp de înaltă tensiune (pentru emulsii de apă → țiței).

5) Metoda termică produce distrugerea emulsiei ca urmare a creșterii numărului de ciocniri între particule și a micșorării capacității de adsorbție a emulga-

Scanned with OKEN Scanner

torului la creșterea temperaturii (pînă la aproximativ 70°C, majoritatea emulsiilor se sparg).

10.3.4. EMULSIILE NATURALE DIN ȚIȚEI

Cunoașterea tipului de emulsie, a factorilor care determină stabilitatea emulsiilor, este importantă atît în procesul de extracție (influențînd puternic curgerea țițeiului prin mediile poroase), cît și în procesul de prelucrare, cînd este necesară dezemulsionarea țițeiului. În condițiile de zăcămînt în care apa vine în contact cu cantități mari de țiței, emulsiile naturale formate sînt în general de *tip A/U*. Aceste emulsii sînt stabilizate de emulgatorii naturali existenți în țiței ca și de particulele solide de rocă și anume:

1) Prezența în țiței a *sărurilor acizilor naftenici cu metale bi- și trivalente*, substanțe puternic tensioactive, favorizează procesul de emulsionare. Emulsiile formate nu au o stabilitate deosebit de mare.

2) Asfaltenele din țiței (compuși macromoleculari ce conțin oxigen, sulf și azot) deși au proprietăți tensioactive slabe, joacă rol de coloizi macromoleculari de protecție, adsorbindu-se la suprafața moleculelor de apă, prin intermediul grupărilor lor polare. Conferă o stabilitate foarte mare emulsiei.

3) Compușii organo-metalici cum sînt și porfirinele salifiate (sub formă de complecși metalici) au de asemenea rol de coloid protector, conducînd la emulsii foarte stabile.

4) Pulberile solide provenite din rocile prin care trece țițeiul, contribuie la o stabilizare mare a emulsiei. Deși pulberile au un caracter hidrofil, prin îmbibare cu rășinile din țiței, ele se hidrofobizează. Devenind hidrofobe, pulberile se adsorb la suprafața picăturilor de apă (în stratul de țiței de care sînt udate), acoperind picăturile de apă cu un strat protector de particule solide.

Dezemulsionarea țițeiului este absolut necesară pentru a evita coroziunea în instalațiile de distilare, deoarece apa din emulsii poate să conțină o serie de săruri dizolvate: NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ etc.

Funcție de stabilitatea emulsiei (de *tip A/U*) se folosesc unele dintre *procedeele generale de dezemulsionare.*

— *Sedimentarea* este un procedeu general valabil. Ca metodă de aplicare, sedimentarea poate fi *liberă sau forțată* (prin trecerea emulsiei prin cicloane sau centrifugare).

— *Dezemulsionarea prin filtrare* folosește substanțe filtrante, care sînt udate de apă: nisip, sticlă sfărîmată, șpan de oțel, fire de bumbac, vată de sticlă, realizîndu-se o separare a apei și odată cu ea se îndepărtează în jur de 90% din conținutul de săruri.

— Prin *folosirea agenților chimici* se urmărește:

distrugerea peliculei protectoare, prin adăugare de substanțe care să reacționeze cu emulgatorii sau cu particulele solide de pulberi, adsorbite la suprafața picăturilor de apă;

inversarea emulsiei de *tip A/U* în *U/A*, pînă la un anumit echilibru, cu stabilitate minimă, prin folosire de inversori (emulgatori de tip contrar celor ce stabilizează emulsia de *tip A/U* din țiței).

— *Metodele electrice* sînt mult folosite în industria petrolieră. Emulsia se supune acțiunii unui cîmp electric de voltaj ridicat, care acționează asupra picăturilor de apă din emulsie, deformîndu-le la o formă alungită, deformare ce se sfîrșește prin contopirea lor.

După unii autori această deformare este posibilă ca urmare a distrugerii filmului de emulgator din jurul particulelor de apă.

Scanned with OKEN Scanner

10.4. AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Compușii superficial activi, cunoscuți sub denumirea de *agenți activi de suprafață*, se caracterizează prin prezența în moleculă a unei părți polare și a unei catene hidrocarbonată relativ lungă (C_{10}—C_{22}) cu caracter nepolar (molecula are deci un caracter amfipatic).

Agenții activi de suprafață sînt clasificați după mai multe criterii, printre care: clasificarea după efectul ce îl produc la întrebuințare; clasificarea după raportul caracterului liofil-liofob (metoda H.L.B.) și clasificarea după compoziția chimică.

Clasificarea după comportarea la întrebuințare împarte agenții activi de suprafață în următoarele grupe: *agenți de udare*; de *emulsionare și dezemulsionare*; de *spălare*; de *dispersare*; de *spumare*; de *fluidizare*; *stabilizatori pentru argile* etc.

Diversele efecte la întrebuințare sînt legate în primul rînd de natura chimică a componenților sistemului și de natura chimică a agentului activ de suprafață, de concentrația lui, de temperatură etc.

Clasificarea după caracterul hidrofil-hidrofob al moleculei

Așa cum s-a arătat, orice substanță superficial activă are molecula formată dintr-o parte hidrofobă (lipofilă), în genere o catenă hidrocarbonată și o parte hidrofilă ($-COO^-$, $-SO_3^-$ etc.).

Clasificarea din acest punct de vedere se face prin *metoda HLB* așa-numita balanță hidrofil-lipofilă a moleculei.

Davies (1957) propune următoarea formulă pentru criteriul *HLB*:

$$HLB = \Sigma a - nb + 7,$$

unde: a reprezintă numărul de grup al părții hidrofile; b — numărul de grup al radicalului hidrocarbonat din partea lipofilă; n — numărul de radicali $-CH_3$, $-CH_2-$ sau $\equiv CH$ din moleculă.

Numerele de grup au valorile din tabelul 10.4.

Tabelul 10.4

Numerele de grup pentru criteriul HLB

Gruparea polară	Σa	b
$-SO_4Na$	38,7	$-CH_3$, $-CH_2-$, $=CH-$ } 0,475
$-COOK$	21,7	
$-COONa$	19,1	
$-COOH$	2,1	
$-OH$	1,9	

Cu cît criteriul *HLB* are o valoare mai mare, cu atît hidrofilia moleculei este mai mare, deci solubilitatea în apă crește. În funcție de acest criteriu se poate cunoaște care va fi acțiunea unui agent activ de suprafață (tabelul 10.5).

Criteriul după compoziția chimică. Agenții activi de suprafață pot fi clasificați în: agenți *ionogeni* (de obicei *electroliți*) și agenți *neionici* (*nedisociabili*).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 10.5

Utilizările agenților activi de suprafață funcție de valorile criteriului H.L.B.

Domeniul pentru criteriul H.L.B	*Solubilitatea*	*Efectul*
3—6	Solubilitatea în ulei ↑	Emulgator *A/U*
7—9		Agent de umectare
8—18		Emulgator *U/A*
13—15		Detergent
15—18	Solubilitatea în apă ↓	Dispersant (agent de solubilizare)

Electroliții pot fi la rîndul lor *anion activi (anionici)* și *cation activi (cationici)*, dacă radicalul de hidrocarbură este legat de anionul electrolitului sau de cationul acestuia.

Agenți anionici sînt: săpunurile, respectiv sărurile alcaline ale unor acizi grași superiori; alchilsulfații $R-O-SO_3M$; alchilsulfonații ($R-SO_3M$) și alchilarilsulfonații.

Funcție de tipul de agent anionic, se poate spune care vor fi posibilitățile lui de întrebuințare, cum ar fi: săpunurile, în special ca agenți de spălare și pentru stabilizarea spumelor, alchilsulfonații ca agenți emulsionanți, agenți de spumare, dispersanți etc.

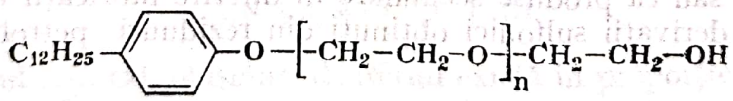
Proprietățile agenților anionici depind și de natura radicalului nepolar, hidrofob (R). Creșterea radicalului duce la o scădere a tensiunii superficiale a soluțiilor, la o creștere a puterii de spălare și a stabilității spumei, valorile maxime fiind prezentate de radicalii cu 12—18 atomi de carbon. În schimb scade puterea de udare și de emulsionare, solubilitatea în apă și rezistența față de apa dură.

Agenții cationici sînt în general săruri cuaternare de „oniu" $[R'ER_3]^+X^-$, unde R' este un radical lung de hidrocarbură, R un radical scurt hidrocarbonat sau chiar hidrogen E = N, P, As, iar X^- este un ion de halogen.

Exemplu: clorura de dodecil-trietil-amoniu: $[H_3C-(CH_2)_{10}-CH_2-N(C_2H_5)_3]Cl^-$.

Agenții activi de suprafață neionici nu au grupe disociabile și sînt de obicei produși de condensare ai polietilenoxizilor cu alcooli superiori sau acizi grași.

Exemplu: dodecil-fenolul-polietoxilat.



În funcție de numărul de grupe etoxilice și de natura radicalului hidrofob, agenții activi de suprafață neionici au anumite proprietăți și prin urmare utilizări diferite. Astfel, dacă numărul de grupe etoxilice este mic, sînt utilizați ca emulgatori pentru uleiurile minerale, apoi la un număr mediu, ca agenți de spălare, iar la un grad mai mare de etoxilare, ca agenți dezemulsionanți pentru țiței, stabilizînd emulsiile inverse celor din țiței.

Agenții neionici folosiți și în industria petrolieră prezintă unele avantaje față de agenții ionogeni: insensibili la variațiile de *p*H ale mediului (fiind nedisociabili, nu sînt sensibili față de acizii sau bazele din sistem), putînd fi întrebuințați în orice interval de *p*H; insensibili față de ionii din soluție, deci și față

de ionii care dau duritatea apei; compatibili cu agenții ionogeni, cu care pot fi amestecați pentru îmbunătățirea proprietăților tensioactive.

Dintre agenții ionogeni, agenții cationici sînt stabili în mediu acid, chiar la un pH scăzut, prin urmare vor fi folosiți în soluțiile acide. Însă în mediu bazic se descompun, punînd în libertate bazele cuaternare de amoniu insolubile în apă.

Agenții anionici au în general o stabilitate chimică mai redusă. Astfel, săpunurile obișnuite nu pot fi folosite decît în soluții neutre sau mai bine în soluții alcaline. Aceasta se datorește faptului că acizii grași superiori fiind acizi slabi, sărurile lor vor hidroliza în prezența apei:

$$R - COONa + HOH \rightleftarrows R - COOH + NaOH$$

În soluții neutre, cantitatea de acid gras insolubil este mică deoarece în reacție se stabilește repede un echilibru. În soluții bazice, reacția este deplasată de la dreapta la stînga (avînd exces de hidroxid), prin trecerea acidului insolubil înapoi sub formă de săpun solubil.

În prezența unui acid (exemplu HCl) reacția de hidroliză este deplasată practic total spre dreapta, cu precipitarea acidului gras liber, deci săpunurile nu pot fi utilizate în mediu acid.

Săpunurile obișnuite (de sodiu sau potasiu) nu pot fi folosite nici în cazul apelor dure, deoarece săpunurile de calciu și magneziu care iau naștere sînt insolubile în apă:

$$\begin{matrix} R-COONa \\ R-COONa \end{matrix} + CaSO_4 \rightarrow \begin{matrix} R-COO \\ R-COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + Na_2SO_4$$

Alchil-sulfonații și alchil-aril-sulfonații posedă în schimb o rezistență mai mare față de soluțiile acide, cît și față de apa dură.

Acizii sulfonici fiind acizi tari, fac ca sărurile lor să fie rezistente la hidroliză, soluțiile avînd un caracter neutru.

Sărurile acestor acizi cu metalele alcalino-pămîntoase (deci și Ca^{2+}, Mg^{2+} din apa dură) sînt solubile în apă.

În schimb sulfonații au o rezistență termică redusă, astfel că nu pot fi utilizați la temperaturi mai mari de 100—150°C, cînd încep să se descompună. Alchil-sulfonații prezintă și ei o rezistență mai bună față de mediul acid și față de apa dură, comparativ cu săpunurile.

Agenții anionici sînt în general mai ieftini decît alți agenți activi de suprafață, deoarece ei se prepară industrial din produse neunitare din punct de vedere chimic sau ca produse secundare în diferite fabricații (exemplu lignosulfonații sau derivații sulfonici obținuți din reziduuri petroliere).

Scanned with OKEN Scanner

11.

CHIMIA ELEMENTELOR ȘI A COMPUȘILOR LOR

11.1. HIDROGENUL

Hidrogenul este elementul *cel mai răspîndit din univers*. În atmosfera stelelor calde și în spațiul interplanetar se găsește în stare atomică, în stelele foarte calde sub formă protonică. Conținutul în hidrogen în cele trei învelișuri ale scoarței pămîntului (litosferă, atmosferă, hidrosferă) este de circa 17%. Apare sub formă de *combinații* (apa, hidrocarburi, petrol, gaze naturale) dar și *liber molecular* H_2 în gazele vulcanice.

Din valoarea energiei de legătură mare $E_{H-H} = -435$ kJ/mol se desprinde marea stabilitate a moleculei de hidrogen, H_2. Nu disociază nici la 2000°C.

Hidrogenul molecular obișnuit este un amestec de trei părți *ortohidrogen* și o *parte parahidrogen*. Orto și parahidrogenul se deosebesc după sensul de rotație al nucleelor în jurul axelor proprii ale celor doi atomi ce formează molecula de hidrogen: la ortohidrogen se rotesc în același sens, iar la parahidrogen în sens opus (fig. 11.1).

Hidrogenul prezintă *trei izotopi* ce diferă prin structura nucleului: *protiu* ^1_1H, *deuteriu* ^2_1H (sau D) și *tritiu* ^3_1H (sau T) β-radioactiv, cu numerele de masă 1, respectiv 2 și 3.

^1_1H	D	T
$(p)\,e$	$(p+n)e$	$(p+2n)e$

Prezența tritiului în natură se atribuie unor reacții nucleare provocate de razele cosmice:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{3}_{1}H$$

În hidrogenul natural, obișnuit, deuteriul există în proporție de 0,015%, iar tritiul de $4 \cdot 10^{-15}$%.

Avînd un singur electron ($1s^1$) hidrogenul formează numai moleculă biatomică, H_2.

Hidrogenul are electronegativitatea relativă 2,1, valoare ce-l situează la granița dintre metale și nemetale și care explică tendințele de participare a hidrogenului la procesele electronice. Astfel, față de metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, tinde de a accepta un electron, pentru a dobîndi configurația atomului de heliu ($1s^2$). Se formează anionul hidrură.

$$H + e \rightarrow H^-, \quad \Delta H = -69{,}06 \text{ kJ}.$$

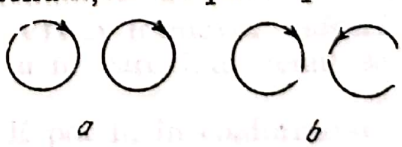


Fig. 11.1.
a — Ortohidrogen și *b* — parahidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Față de elementele cu electronegativitate foarte mare, atomul de hidrogen tinde să piardă un electron trecînd în proton, H^+. Energia de ionizare este însă foarte mare 13,59 eV.

$$H - e \rightarrow H^+; \quad \Delta H = 1322{,}6 \text{ kJ}.$$

Protonul, datorită faptului că are volum foarte mic și sarcină mică, nu există independent ci pătrunde în norul electronic al altor atomi sau molecule, realizînd legături coordinative. De exemplu, în apă formează ionul oxoniu $[H_3O]^+$, cu amoniacul, ionul amoniu $[NH_4]^+$.

Față de elementele cu electronegativitate apropiată lui formează legături covalente (ex: HCl, H_2O).

Preparare: *În laborator* hidrogenul se obține prin trei metode.

1) Din reacția unor metale (Fe, Al, Sn, Zn) *cu acizi* (H_2SO_4, HCl);

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

2) Din reacția unor metale (Al, Zn) *cu soluțiile concentrate de hidroxizi*;

$$Zn + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH_4)] + H_2$$

3) Din apă: sodiul și potasiul reacționează cu apa la temperatura obișnuită formînd hidrogen.

$$2Na + H_2O = 2NaOH + H_2$$

Industrial, hidrogenul se prepară prin *electroliza apei acidulată sau alcalinizată, acțiunea vaporilor de apă asupra cărbunelui incandescent*, sau a *fierului încălzit la roșu, piroliza hidrocarburilor în absența oxigenului.*

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \text{ (gaz de apă)}$$

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

$$CH_4 = C + 2H_2$$

Pentru a obține hidrogenul din gazul de apă, oxidul de carbon este transformat în dioxid de carbon, prin trecerea unui amestec de gaz de apă și vapori de apă peste oxid de fier Fe_2O_3 la 500°C. Reacția este cunoscută sub numele de *conversia oxidului de carbon.*

Proprietăți fizice. La temperatura obișnuită hidrogenul este un *gaz fără culoare, miros și gust.* Este cel mai ușor gaz. Foarte puțin solubil în apă, mai solubil în alcool, benzen. Principalele constante fizice sînt date în tabelul 11.1.

Tabelul 11.1

Principalele constante fizice ale hidrogenului

Elementul	*Configurația electronică*	$\bar{\chi}$ *rel*	I (eV)	ΔH (kJ/mol) $H_2 \rightarrow 2H$	r_H (Å)	r_{H^-} (Å)	r_{H^+} (Å)	μ (MB)	*A* (eV)
H	$1s^2$	2,1	13,6	435	0,53	1,53	$2{,}10^{-4}$	1,73	0,75

Proprietăți chimice. În condiții obișnuite, datorită marii stabilități a moleculei sale, hidrogenul este *inactiv*. Reacționează direct la *întuneric* și — 250°C numai cu *fluorul*. Prin *încălzire* reacționează *cu o serie de elemente.*

$$H_2 + 2O_2 \overset{t°C}{\rightleftharpoons} 2H_2O$$

$$H_2 + Cl_2 \overset{h\nu}{\rightarrow} 2HCl$$

$$N_2 + 3H_2 \underset{\text{Catalizator}}{\overset{t°C,\ P}{\rightleftharpoons}} 2NH_3$$

Manifestă *proprietăți reducătoare,* folosite în obținerea unor metale ușor reductibile:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

Se reduc doar oxizii care au călduri de formare mai mici decît cea a apei.

Față de metalele active manifestă *proprietăți oxidante.* Se comportă ca un halogen formînd *hidruri* foarte asemănătoare cu halogenurile din punct de vedere al proprietăților.

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

Hidrogenul în stare atomică sau *în stare născîndă* are o *reactivitate deosebită.* El apare în reacție, în prima fază, cînd pentru un timp foarte scurt, hidrogenul se află în stare atomică. Dacă în această formă nu întîlnește un element cu care să reacționeze, atunci atomii de hidrogen se combină între ei formînd moleculele de hidrogen.

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$$

$$AgCl + H = Ag + HCl$$

Hidruri. Compușii binari ai hidrogenului cu celelalte elemente se numesc *hidruri.* În funcție de natura elementului, hidrurile pot fi: *ionice (saline), interstițiale, covalente și covalent-polimere.*

Hidrurile ionice sînt formate din elementele s^1 și s^2. Conțin anionul hidrură, H^-. Se obțin *încălzind metalele alcaline și alcalino-pămîntoase între* 300—700°C *în curent de hidrogen uscat.* Sînt compuși solizi și cristalini cu rețea de tip NaCl, cu temperaturi de topire înalte. La electroliza hidrurilor în topitură, la anod se degajă hidrogen, așa cum la electroliza halogenurilor în topitură se degajă halogen. Sînt puțin stabile, se descompun înainte să se topească (face excepție LiH). Cu apa reacționează energic cu degajare de hidrogen.

$$MH_2 + 2H_2O = M(OH)_2 + 2H_2$$

$$H^- + H^+ = H_2$$

Anionul hidrură, H^-, funcționează cu *baza* Lewis față de hidrurile elementelor deficitare de electroni formînd hidruri complexe ionice.

$$LiH + AlH_3 = Li^+[AlH_4]^-$$

Deoarece anionul hidrură cedează ușor un electron, *hidrurile ionice sînt reducători puternici.*

$$4LiH + H_2SO_4 = H_2S + 4LiOH$$

Hidrurile interstițiale. Elementele tranziționale din grupele IV B, V B, VIII B, unele lantanide și cuprul formează cu hidrogenul, chiar la rece, (Pd, La) compuși cu aspect metalic dar cu compoziție variabilă nestoichiometrică, numite *hidruri interstițiale.* În momentul dizolvării în metal, moleculele de hidrogen se desfac în atomi, care datorită volumului mic ocupă golurile (interstițiile) rețelei metalice, fără să o modifice.

Hidruri covalente. Elementele din grupele IV — VII A formează *hidruri binare* de tipul EH_n, care apar ca molecule finite și în care hidrogenul se găsește polarizat pozitiv.

Aceste hidruri în funcție de natura elementului E pot fi, în conformitate cu teoria protolitică, hidruri *bazice* sau acceptatoare de protoni și hidruri *acide* sau donoare de protoni.

Scanned with OKEN Scanner

Hidruri bazice sînt hidrurile elementelor din grupele V — VII *A* care au dublete electronice neparticipante care pot reține un proton formînd ioni „oniu".

$[NH_4]^+$ $[H_3O]^+$ $[FH_2]^+$
Amoniu *Oxoniu* *Fluoroniu*

Caracterul bazic scade paralel cu creșterea sarcinii nucleare Z a atomului central $Z = 7(N) \rightarrow 9(F)$.

Hidrurile acide. Caracterul acid sau tendința de a ceda protonul unei baze crește odată cu creșterea numărului atomic Z.

$$CH_4 \ll NH_3 < H_2O < HF$$

Hidrura este un acid cu atît mai tare cu cît cedează mai ușor protonul. Protonii hidrurii sînt atrași de electronii de legătură, care la rîndul lor sînt atrași de sarcina nucleară. Electronii vor atrage cu atît mai puternic protonii cu cît sînt atrași mai slab de nucleu, adică cu cît sarcina nucleară este mai mică.

$$C < N < O < F$$

$$Z = 6 \quad 7 \quad 8 \quad 9$$

În grupă caracterul acid crește paralel cu creșterea sarcinii nucleare Z și a razei atomului central E, deoarece prin creșterea sarcinii nucleare, electronii de legătură sînt mai strîns legați de nucleu și se resping astfel mai ușor protonii

$$HF < HCl < HBr < HI$$

Hidruri covalent polimere. Elementele din grupa III *A* și beriliu formează hidruri covalent polimere. Moleculele BeH_2 și EH_3 se unesc prin legături policentrice. Au caracter bazic, cu apă degajă hidrogen. Au caracter reducător. Cu hidrurile ionice formează hidruri complexe.

11.2. GRUPA I A DIN SISTEMUL PERIODIC

Grupa I A a sistemului periodic cuprinde elementele: *litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu și franciu* care alcătuiesc *grupa metalelor alcaline.* Sînt *metale tipice,* formînd o familie omogenă, deși în interiorul grupei apar unele diferențieri. Astfel, litiu se diferențiază net de restul grupei în ceea ce privește comportarea chimică, sodiu ocupă o poziție intermediară, în timp ce potasiu, rubidiu și cesiu sînt elemente cu comportare chimică asemănătoare, alcătuind subgrupa potasiului.

Franciu este element radioactiv, fiind un produs de dezintegrare a actiniului.

Metalele alcaline sînt elemente ns^1, adică au pe stratul de valență un electron, care este slab reținut, prezentînd energii de ionizare mici (tabelul 11.2). În grupă, energia de ionizare scade deoarece raza atomică crește de la litiu la cesiu. În plus, între nucleul și electronul de valență se interpun pături de electroni *s* și *p*, care ecranează puternic sarcina nucleară, iar atracția nucleu-electron de valență este mică.

Funcționează doar ca elemente monovalente, formînd ionul M^+, cu structură de gaz inert. Nu se cunosc alte stări de oxidare, și nici nu sînt de așteptat, avînd în vedere valorile mari ale celui de-al doilea potențial de ionizare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11.2

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa I A

Elementul	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Configurația electronică	[He] $2s^1$	[Ne] $3s^1$	[Ar] $4s^1$	[Kr] $5s^1$	[Xe] $6s^1$	[Rn] $7s^1$
$\bar{x}$	1,00	0,90	0,85	0,80	0,70	0,70
I (eV) I_1	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	—
I (eV) I_2	75,62	47,29	31,81	27,36	23,40	—
$E°_{M^+/M}$ (V) Soluție	−3,02	−2,4	−2,6	−2,7	−2,8	
$E°_{M^+/M}$ (V) Topit	−2,1	−2,71	−2,92	−2,99	−3,02	—
r_{cov} (Å)	1,34	1,54	1,96	2,11	2,25	
r_{met} (Å)	1,55	1,90	2,35	2,43	2,67	
r_{M^+} (Å)	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	—
$p \cdot t$ (°C)	186	97,8	63,5	38,5	28,5	
$p \cdot f$ (°C)	1336	880	760	700	670	
Clark (%)	$5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,40	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$7,10^{-5}$	

Deși chimia acestor elemente este predominant ionică, apare în anumite cazuri un grad de legătură covalentă. Tendința cea mai mare de a forma covalențe o manifestă litiu datorită volumului mic și acțiunii polarizante mari a ionului Li^+. În stare de vapori metalele alcaline apar ca molecule diatomice M_2, ce conțin legături covalente σ; aceleași legături se întîlnesc și la compușii organometalici R—M. Ex. CH_3—Si.

Stare naturală. Fiind elemente foarte active, metalele alcaline *nu apar în stare liberă* ci numai sub formă de *combinații*. Dintre metalele alcaline, sodiul și potasiul sînt cele mai răspîndite.

Datorită razelor apropiate există posibilitatea de substituție izomorfă între ele. Litiu nu poate fi substituit de celelalte metale alcaline datorită diferenței mari de rază.

Cele mai importante minerale de litiu sînt silicații, ca de exemplu: *spodumenul* (Li, X) $AlSi_2O_6$; *lepidolitul* $Li_2(F, OH)_2 [Al_2(SiO_3)_3]$.

Sodiul este unul din cele mai abundente elemente, aflîndu-se în toate cele trei învelișuri: litosfera, hidrosfera și biosfera. Cel mai important mineral *sare gemă*, NaCl, se găsește în depozite saline și dizolvată în apa mărilor și oceanelor. Sodiul se mai găsește și în alte minerale: *salpetru de Chili*, $NaNO_3$, *albit* $Na[AlSi_3O_8]$ precum și în *organismul animalelor*.

Potasiul se află mai ales sub formă de silicați, ca de exemplu, *ortoclaz* $K[AlSi_3O_8]$ sau sub formă de săruri solubile ca depozite saline: *sylvina* KCl, *carnalita* $KCl\,MgCl_2\,6H_2O$, *kainita* $KCl\,MgSO_4\,3H_2O$, *schönita* $K_2SO_4MgSO_46H_2O$. Potasiul se mai găsește și în *organismul plantelor*. Nu se cunosc minerale proprii de *rubidiu*, raza ionului Rb^+ fiind apropiată de a ionului K^+ a dus la o antrenare a acestui element în structura mineralelor de potasiu.

Scanned with OKEN Scanner

Cesiu, deşi un element mai rar decît rubidiu, formează cîteva minerale proprii. De obicei însoţeşte potasiul.

Metode de obţinere. Compuşii metalelor alcaline se reduc foarte greu, numai prin electroliză. Din cauza potenţialelor de electrod negative şi mari, metalele alcaline nu pot fi obţinute prin reducerea electrolitică în soluţie apoasă, deoarece metalul tinde să reacţioneze cu apa pentru a forma hidroxidul. Se face electroliza halogenurilor şi hidroxizilor (MCl, MOH) în topitură. De obicei se adaugă fondanţi pentru a scădea punctul de topire a compusului.

De exemplu prin topire, la 330°C, hidroxidul de sodiu disociază:

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

la anod: $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$

la catod: $4\,Na^+ + 4\,e^- \rightarrow 4\,Na$

Rubidiu şi cesiu se pot obţine şi prin reducerea hidroxizilor sau a sărurilor lor cu magneziu, la încălzire în curent de hidrogen

$$2RbOH + Mg \rightarrow 2Rb + MgO + H_2O$$

Proprietăţi fizice. Sînt metale moi, albe-argintii în tăietură proaspătă (excepţie Cs gălbui), cu densităţi mici (Li, Na, K au $d < 1$). Sînt uşor fuzibile şi volatile, proprietăţi explicate de structura mai afînată de cub centrat intern pe care o prezintă. Prezintă conductibilitate termică şi electrică mare.

Cu mercurul formează aliaje lichide sau solide, numite amalgame.

Proprietăţi chimice. Sînt cele mai *tipice elemente metalice*, fiind lipsite de capacitatea de a accepta electroni. Caracterul metalic se întăreşte în grupă. Au activitate chimică foarte mare. Potenţialele de electrod negative şi mari ne arată marea lor uşurinţă de a se oxida şi stabilitatea mai mare sub formă de ioni, cît şi greutatea reducerii compuşilor lor la starea metalică. Se păstrează în vase închise sub petrol. Sînt cei mai *puternici reducători*. În topitură (condiţii anhidre), *puterea reducătoare creşte de la litiu la cesiu* în concordanţă cu potenţialele lor de ionizare, care reflectă tendinţa de a ceda electroni şi cu potenţialele de electrod.

În soluţii apoase însă, potenţialul de electrod al litiului este aproximativ egal cu cel al cesiului, datorită energiei de hidratare mari a litiului, care deplasează echilibrul $Li \rightleftharpoons Li^+ + e$ în direcţia ionizării mai mult decît se întîmplă cu celelalte metale alcaline. Ca urmare, în contact cu apa, litiu este un agent reducător tot atît de puternic ca şi cesiu.

Descompun apa exoterm cu degajare de hidrogen, dar puterea de reacţie creşte progresiv: Litiu descompune apa fără să se topească datorită punctului de topire mai ridicat; sodiul se topeşte, fără ca hidrogenul să se aprindă; potasiul reacţionează aşa de puternic, încît hidrogenul se aprinde; cesiu şi rubidiu reacţionează exploziv

$$M + H_2O = MOH + \frac{1}{2}H_2$$

În aer umed, metalele alcaline formează o crustă de hidroxid care se carbonatează.

În condiţii normale ard spontan în oxigen, clor, fluor şi prin încălzire reacţionează cu bromul, iodul, sulful, hidrogenul.

La încălzire sau iradiere cu lumină ultravioletă, metalele alcaline emit electroni, fiind folosite la fabricarea fotocelulelor.

Scanned with OKEN Scanner

Combinațiile metalelor alcaline. Se cunoaște *un număr imens de combinații ale metalelor alcaline*, marea majoritate dintre acestea fiind de *tip ionic*. O tendință mai mare de a forma legături covalente o are litiul, din cauza acțiunii polarizante mult mai mari a ionului Li^+ decît cea a ionilor celorlalte metale alcaline.

Hidrurile. Metalele alcaline încălzite în curent de hidrogen uscat formează hidrurile respective, MH, care se depun sub formă de cristale incolore de tip NaCl; conțin anionul hidrură, H^-. Hidrura de litiu este cea mai stabilă; se topește fără descompunere.

$$2M + H_2 = 2MH$$

În topitură disociază: $LiH \rightarrow Li^+ + H^-$. Caracterul ionic al hidrurilor metalelor alcaline este dovedit prin conductibilitatea electrică a topiturii și prin faptul că la electroliza topiturii, hidrogenul se degajă la anod.

Sînt descompuse de apă:

$$MH + H_2O = MOH + H_2$$

Halogenuri. Halogenurile pure de sodiu și potasiu nu se prepară, ci se extrag prin recristalizare din depozitele saline.

Compușii cu oxigenul. Metalele alcaline formează cu oxigenul următoarele tipuri de compuși:

Oxid, M_2O ce conține ionul O^{2-} sau $\left[:\ddot{O}: \right]^{2-}$;

Peroxid M_2O_2 ce conține ionul peroxid, O_2^{2-} sau $\left[:\ddot{O} - \ddot{O}: \right]^{2-}$;

Superoxid MO_2 cu ionul superoxid O_2^- sau $\left[\ddot{O} - \ddot{O} \right]^-$;

Ozonidă MO_3.

Prin arderea directă a metalului în oxigen se obține oxidul de litiu, Li_2O, peroxidul de sodiu, Na_2O_2 și superoxizii MO_2 (M = K, Rb, Cs). Ionul de Li^+ avînd raza foarte mică față de celelalte metale alcaline, are o acțiune polarizantă puternică, restrîngînd întinderea sarcinii negative a ionului O^{2-} spre alt atom de oxigen, astfel că prin arderea litiului în oxigen se formează protoxidul. Pe măsură ce crește raza metalelor alcaline, cîmpul ionilor respectivi devine din ce în ce mai slab și nu poate împiedica transformarea $2\ O^{2-} \rightarrow O_2^{2-}$.

Oxizii celorlalte metale alcaline se pot obține prin reducerea combinațiilor oxigenate cu metalul respectiv.

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

$$2MNO_3 + 10M = 6M_2O + N_2 \text{ unde M = Na, K, Rb, Cs}$$

Oxizii cu apa formează hidroxid:

$$M_2O + H_2O = 2\ MOH$$

Li_2O reacționează foarte încet cu apa.

Peroxizii M_2O_2 se obțin indirect prin tratarea unei combinații cu peroxidul de hidrogen H_2O_2.

$$2LiCl + H_2O_2 = Li_2O_2 + 2HCl$$

$$2NaOH + H_2O_2 = Na_2O_2 + 2H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Peroxizii cu apa eliberează H_2O_2.

$$M_2O_2 + 2H_2O = 2MOH + H_2O_2$$

Superoxizii reacționează cu apa sau CO_2 eliberînd oxigen, fiind astfel folosiți pentru primenirea aerului în spații închise.

$$2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O + 3/2\ O_2$$

$$2KO_2 + CO_2 = K_2CO_3 + 3/2\ O_2$$

Ozonidele se obțin prin reacția hidroxizilor cu ozon O_3

$$4MOH + 4O_3 = 4MO_3 + O_2 + 2H_2O$$

Ozonidele sînt descompuse rapid de apă cu eliberare de oxigen

$$4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2$$

Hidroxizii. Metalele alcaline, toate formează hidroxizi, MOH, compuși incolori și foarte higroscopici, solubili în apă (excepție LiOH, care este mai greu solubil), care se pot obține:

— din reacția directă cu apa:

$$2M + 2H_2O = 2MOH + H_2$$

— prin caustificare:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$$

— industrial, prin electroliza halogenurilor în soluție apoasă. De exemplu:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^-$$

Procesele care au loc la electroliză:

la anod: $Cl^- - e^- \rightarrow 1/2\ Cl_2$

la catod: $H^+ + e^- \rightarrow 1/2\ H_2$

care se concentrează la catod.

— Hidroxizii de litiu, cesiu și rubidiu se obțin și:

$$Ba(OH)_2 + M_2SO_4 = 2MOH + BaSO_4$$

Încălziți la temperaturi ridicate, hidroxizii se volatilizează fără descompunere, cu excepția LiOH, care se descompune:

$$2LiOH = Li_2O + H_2O$$

Sulfuri. Metalele alcaline formează cu sulful: *sulfuri acide,* MHS, *sulfuri neutre,* M_2S, și *polisulfuri,* M_2S_n (unde $n = 2 - 9$).

Sulfurile acide se obțin prin saturarea cu H_2S gazos a soluțiilor de hidroxid, MOH.

$$MOH + H_2S_{(g)} = MHS + H_2O$$

Sulfurile neutre și polisulfurile se obțin prin arderea metalului în sulf. În prezența apei hidrolizează:

$$Na_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + H_2S$$

Scanned with OKEN Scanner

Carbonați. Formează carbonați *neutri*, M_2CO_3, și carbonați *acizi*, $MHCO_3$. Dintre carbonați, carbonatul de litiu este mai greu solubil și mai instabil. Prin încălzire se descompune ca și carbonații metalelor alcalino-pământoase.

$$Li_2CO_3 = Li_2O + CO_2$$

ceilalți carbonați alcalini nu se descompun la temperaturi înalte.

Toți carbonații acizi sînt instabili:

$$2MHCO_3 \overset{t°C}{\rightleftharpoons} M_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Azotați. Din punct de vedere al stabilității termice, azotatul de litiu se comportă diferit față de ceilalți azotați. Prin încălzire se descompune în oxizi, în timp ce

$$2LiNO_3 = Li_2O + 2NO_2 + 1/2\ O_2$$

ceilalți azotați se descompun în azotit, MNO_2

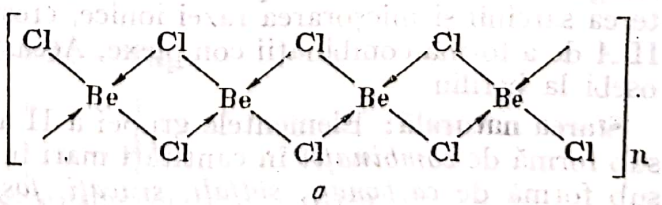
$$MNO_3 = MNO_2 + 1/2\ O_2$$

11.3. GRUPA II A DIN SISTEMUL PERIODIC

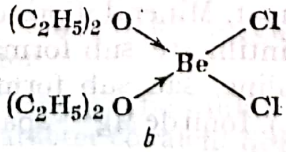
Grupa II A cuprinde elementele: *beriliu, magneziu, calciu, stronțiu, bariu* și *radiu*. Este cunoscută și sub numele de *grupa metalelor alcalino-pământoase*, deoarece prezintă proprietăți asemănătoare cu metalele alcaline și cu metalele din grupa III *A*, numită și metalele pământoase.

Sînt elemente ns^2, în toate combinațiile pe care le formează prezentînd *starea de oxidare II*.

Ca și în grupa I, primul element al grupei, beriliu, se diferențiază în ceea ce privește comportarea chimică de restul grupei. Astfel, beriliu nu formează ioni Be^{2+}, nici în compușii cu cele mai electronegative elemente (BeO, BeF_2). Ca urmare a razei ionice mici, potențialului de ionizare și energiei de sublimare mari, energia de hidratare sau de rețea sînt insuficiente pentru a realiza formarea ionilor Be^{2+}. De fapt, chiar dacă s-ar forma, un ion așa de mic în care s-ar concentra o sarcină nucleară mare ar fi instabil. De aceea, în compuși, beriliul formează două legături covalente hibride *sp*, iar sistemul X — Be — X este liniar. Datorită caracterului deficitar electronic, număr mai mare de orbitali față de numărul de electroni, atomul de beriliu își realizează cifra de coordinație patru, fie prin polimerizarea moleculelor BeX_2 (ca în halogenurile de beriliu), fie formînd cu moleculele donoare de electroni compuși de tip donor-acceptor (de exemplu cu eterii)



a



b

Și magneziul are tendința de a forma într-o oarecare măsură legături covalente.

Mărimea atomilor celorlalte elemente, care de fapt corespund denumirii de metale alcalino-pămîntoase Ca, Sr, Ba, Ra, reduce efectul sarcinii nucleare asupra electronilor de valență. Potențialele de ionizare sînt mult mai mici decît ale beriliului (tabelul 11.3) și scad în grupă.

Tabelul 11.3

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa II—A

Elementul		Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Configurația electronică		$[He]2s^2$	$[Ne]3s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Xe]6s^2$	$[Rn]7s^2$
$\overline{X}$		1,47	1,23	1,04	1,01	0,97	0,90
I (eV)	I_1	9,32	7,63	6,11	5,69	5,21	5,28
	I_2	18,21	15,03	11,87	10,98	9,95	10,10
	I_3	154	79,4	51	43	36,75	34,26
$E°M^{2+}/M$ (V)		−1,85	−2,37	−2,87	−2,89	−2,90	−2,92
r_{at} (Å)		1,12	1,60	1,97	2,15	2,22	2,46
$r_{M^{2+}}$ (Å)		0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	1,40
p.t. (°C)		1285	651	851	800	850	960
p.f. (°C)		2970	1107	1439	1366	1696	—
Clark (%)		$6 \cdot 10^{-4}$	1,14	3,50	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-12}$

Pierd ușor cei doi electroni de valență formînd ioni M^{2+}. Natura ionică a compușilor este dominantă. Valoarea foarte mare a celui de-al treilea potențial de ionizare dovedește că metalele alcalino-pămîntoase nu pot forma ioni trivalenți.

Temperaturile de topire și fierbere mai ridicate și densitățile mai mari față de cele ale metalelor alcaline își găsesc explicația prin faptul că avînd doi electroni de valență realizează rețele metalice mai strînse. Prezentînd raze ionice mai mici față de ionii izoelectronici M^+ ai metalelor alcaline și sarcina mai mare, ionii M^{2+} au acțiune polarizantă mai puternică decît ionii metalelor alcaline. Totuși acțiunea polarizantă nu este suficient de puternică ca să modifice natura legăturii ionice a compușilor, manifestîndu-se doar asupra solubilității compușilor. Ca, Sr, Ba, formează compuși tot ionici, dar solubilitatea lor este mult mai mică decît a compușilor analogi ai metalelor alcaline. În plus, cu creșterea sarcinii și micșorarea razei ionice, crește tendința elementelor din grupa II *A* de a forma combinații complexe. Această tendință este manifestată îndeosebi la beriliu.

Starea naturală: Elementele grupei a II-a sînt foarte reactive. Apar numai sub formă de *combinații* în cantități mari în natură (excepție beriliu și radiu), sub formă de *carbonați, sulfați, silicați, fosfați. Beriliu* este un element rar și foarte dispersat. Mineralul principal este un silicat numit *beril*, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. *Magneziul* se întîlnește sub formă de *săruri duble și simple* alături de potasiu ca depozite saline, sau sub formă de *carbonați* (*magnezit* $MgCO_3$ și *dolomit*, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Ionii de Mg^{2+} apar în apă, alcătuind cu ionii Ca^{2+} *duritatea apei*.

Scanned with OKEN Scanner

În izvoarele amare se găsește sub formă de $MgSO_4$, iar în apa mărilor sub formă de halogenuri. *Calciu, stronțiu și bariu* apar sub formă de *carbonați* (*calcit, aragonit, marmură, piatră de var, diferitele varietăți ale* $CaCO_3$; *stronționit,* $SrCO_3$ și *witerit,* $BaCO_3$) și *sulfați* (*gips,* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), *anhidrit,* $CaSO_4$; *celestina,* $SrSO_4$ și *baritina,* $BaSO_4$).

Radiu, element *radioactiv,* este foarte rar; însoțește mineralele de uraniu din care provine.

Metode de obținere. Fiind elemente foarte active, se obțin prin electroliza halogenurilor anhidre la care se adaugă și o halogenură a unui metal alcalin pentru a coborî punctul de topire sau a face topitura bună conducătoare (cazul $BeCl_2$) sau prin reducere cu diferiți agenți reducători. Astfel halogenurile topite pot fi reduse cu sodiu metalic, iar oxizii cu aluminiu:

$$MX_2 + 2Na = M + 2NaX$$

$$3MO + 2Al = 3M + Al_2O_3$$

Proprietăți fizice. Sînt metale cenușii (Mg alb argintiu). Beriliu și magneziu în aer formează un strat protector de oxid subțire și transparent. Ca, Sr, Ba și Ra își pierd luciul datorită unei oxidări superficiale.

În grupă temperaturile de topire variază neregulat deoarece cristalizează în rețele diferite (Be și Mg în rețea hexagonal compactă, Ca, Sr cub cu fețe centrate, Ba — cub centrat intern). Cu excepția radiului, toate sînt metale ușoare (densitatea 5); densitatea variază neregulat pentru că adoptă tipuri de rețele diferite.

Beriliu este dur, casant și sfărîmicios; calciu, stronțiu, bariu sînt moi, magneziu este ductil, maleabil. Sînt bune conducătoare de electricitate.

Proprietăți chimice. *Reactivitatea față de oxigen și apă* este foarte diferită: beriliu și magneziu la temperatura obișnuită nu reacționează cu oxigenul datorită stratului protector de oxid. Magneziul sub formă de sîrmă și pulbere arde cînd este aprins, formînd MgO ca un fum. Toate celelalte ard în aer formînd oxidul MO, și azotura M_3N_2.

Metalele grupei II *A descompun apa* după reacția:

$$M + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2$$

însă, beriliu și magneziu reacționează foarte încet pentru că hidroxizii lor sînt greu solubili și acoperă suprafața metalelor încetinind reacția în profunzime. Ca, Sr, Ba reacționează mult mai repede.

De asemenea, se comportă diferit față de hidrogen: beriliu nu reacționează direct cu hidrogenul, magneziul doar la presiune (200 atmosfere), în timp ce calciu, stronțiu și bariu reacționează direct la presiune normală și încălzire (400 °C) formînd hidruri saline, MH_2. Toate reacționează la cald cu halogenii, cu sulful, cu azotul:

$$M + X_2 = MX_2$$

$$M + S = MS$$

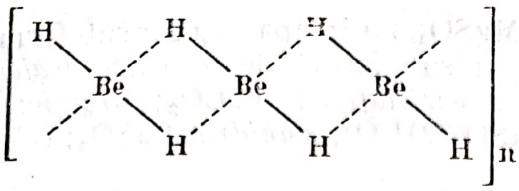
$$3M + N_2 = M_3N_2$$

formînd halogenurile, sulfurile și azoturile corespunzătoare.

În timp ce, beriliu, bariu și compușii lor sînt toxici, magneziul și calciul sînt indispensabili vieții plantelor și animalelor.

Combinațiile metalelor din grupa II A. Compușii beriliului sînt covalenți. Și magneziul formează unele combinații cu caracter covalent dominant. Calciu,

Scanned with OKEN Scanner



stronțiu, bariu și radiu formează combinații ionice, unele greu solubile.

Hidruri. Hidrurile de beriliu și de magneziu se deosebesc de hidrurile celorlalte metale alcalino-pămîntoase. BeH_2 este o hidrură covalent-polimeră, MgH_2 face tranziția între BeH_2 covalentă și cele ionice MH_2. Hidrura de beriliu se obține indirect în eter anhidru.

$$BeCl_2 + 2LiH = BeH_2 + 2LiCl$$

și se prezintă ca o pulbere albă nevolatilă, insolubilă în eter. Este un polimer cu punți de hidrogen.

Hidrurile de calciu, stronțiu și bariu se obțin direct din elemente.

$$M \xrightarrow[H_2]{400^\circ C} MH_2$$

Sînt compuși ionici, cristalizați, izomorfi, deosebit de reactivi. Descompun apa și prin încălzire reacționează cu o serie de elemente sau combinații (oxigen, halogen, sulf, oxidul de carbon etc.).

$$CaH_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

$$CaH_2 + O_2 = CaO + H_2O$$

Halogenuri. Cu excepția halogenurilor de beriliu, halogenurile celorlalte metale alcalino-pămîntoase sînt compuse în stare cristalină și în soluție numai din ioni. Clorurile, bromurile, iodurile sînt solubile în apă. Fluorurile sînt insolubile (excepție BeF_2 solubilă și higroscopică). Halogenurile solubile cristalizează cu apă de cristalizare. Se cunosc mai mulți hidrați. De exemplu: $MgCl_2 \cdot nH_2O$ unde $n = 2, 4, 6, 8, 12$.

Clorura de beriliu este un polimer solid sub formă de lanț, este solubilă în eter formînd eterat.

Fluorura de beriliu se deosebește de celelalte halogenuri de beriliu deoarece se prezintă sub forma unei mase sticloase.

BeF_2 are proprietatea de a forma fluoruri complexe, proprietate prin care se deosebește de celelalte halogenuri de beriliu. De exemplu, în sistemul $KF\text{-}BeF_2$ se formează trifluoroberilat $KBeF_3$ și tetrafluoroberilat de potasiu K_2BeF_4. Anionul tetrafluoroberilat, $[BeF_4]^{2-}$ are structura tetraedrică foarte asemănătoare cu a ionului SO_4^{2-}. Atomul de beriliu funcționează hibridizat sp^3. Cele două orbitale hibride sp^3 vacante sînt ocupate cu cîte un dublet electronic provenind de la anionul fluorură, F^-.

$$2MF + BeF_2 = M_2BeF_4$$

Compușii cu oxigenul. Elementele din grupa II *A* formează *oxizi normali*, MO și *peroxizi* de tipul MO_2 (excepție BeO_2 care nu se cunoaște).

Oxizii MO se obțin sub forma unor pulberi albe prin arderea directă a metalelor în aer sau oxigen, sau prin descompunerea termică a carbonaților (azotaților). Cel mai greu se descompune carbonatul de bariu.

$$MCO_3 = MO + CO_2$$

$$2M(NO_3)_2 = 2MO + 4NO_2 + O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Sînt compuși de înaltă refractaritate utilizați la căptușirea cuptoarelor industriale.

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
P.t., °C	2570	2800	2575	2430	1923

Prin topire în cuptor electric se obțin și în stare cristalizată cînd sînt mai puțin reactivi decît pulberile obținute prin calcinarea carbonaților.

Peroxizii, MO_2, se obțin prin reacția apei oxigenate cu hidroxidul metalului:

$$Ca(OH)_2 + H_2O_2 = CaO_2 + 2H_2O$$

BaO_2 și SrO_2 se obțin și din reacția reversibilă:

$$2BaO + O_2 \underset{800°C}{\overset{500°C}{\rightleftharpoons}} 2BaO_2$$

Încălzit între 500—800°C oxidul de bariu în prezența aerului formează peroxidul de bariu. Peste 800°C, BaO_2 începe să se descompună.

Peroxizii se prezintă sub formă de pulberi albe, greu solubile în apă. Acizii diluați îi descompun cu formare de apă oxigenată.

Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase se obțin din reacția

$$MO + H_2O = M(OH)_2.$$

BeO nu reacționează fiind insolubil în apă; numai modificația pulverulentă afînată a MgO reacționează.

Pentru Ca, Sr, Ba reacția decurge foarte ușor și cu degajare mare de căldură.

Hidroxizii $M(OH)_2$ prin calcinare pierd apă: foarte ușor $Mg(OH)_2$, cel mai greu $Ba(OH)_2$

$$M(OH)_2 \xrightarrow{t°C} MO + H_2O$$

Proprietățile hidroxizilor variază cu creșterea numărului atomic: $Be(OH)_2$ amfoter, $Mg(OH)_2$ este o bază slabă, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ sînt baze relativ tari, $Ba(OH)_2$ bază de tărie apropiată hidroxizilor alcalini.

Sărurile metalelor alcalino-pămîntoase cu oxiacizii: Azotații, acetații, tiocianații sînt săruri ușor solubile, sulfații cu excepția celor de Be și Mg sînt greu solubili, carbonații sînt greu solubili.

11.4. GRUPA III A DIN SISTEMUL PERIODIC

Grupa III A cuprinde elementele: *bor, aluminiu, galiu, indiu* și *taliu*. Borul, prin comportare și chimia compușilor săi se deosebește de celelalte elemente ale grupei, asemănîndu-se mai mult cu siliciu. Astfel, borul are caracter nemetalic, chimia compușilor lui fiind dominant covalentă în timp ce, celelalte elemente din grupa III *A* au caracter metalic. Accentuarea proprietăților metalice este bruscă, cînd se trece de la bor la aluminiu și lentă, cînd se trece de la aluminiu

Scanned with OKEN Scanner

la subgrupa galiului (Ga, In, Tl) (tabelul 11. 4). În compușii acestora predomină caracterul ionic al legăturii.

Tabelul 11.4

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa III A

Elementul		B	Al	Ga	In	Tl
Configurația electronică		$[He]2s^22p^1$	$[Ne]3s^23p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
$\overline{X}$		2,01	1,47	1,81	1,49	1,44
I(eV)	I_1	8,30	5,98	6,00	5,79	6,11
	I_2	25,15	18,82	20,43	18,79	20,32
	I_3	37,92	28,44	30,60	27,90	29,70
E°(V)	M^{3+}/M		− 1,67	− 0,52	− 0,34	0,72
	M^{+}/M		−	−	− 0,25	−0,34
r_{met} (Å)		0,98	1,43	1,41	1,66	1,71
r_{cov}(Å)		0,82	1,18	1,26	1,44	1,48
$r_{M^{3+}}$(Å)		0,20	0,51	0,62	0,81	0,95
$p \cdot t$ (°C)		2300	660	29,1	157	304
$p \cdot f$ °C		2550	2450	2237	2000	1457
Clark (%)		$5 \cdot 10^{-3}$	7,5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	10^{-5}	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Configurația electronică a ultimului strat de valență este aceeași pentru toate elementele grupei: ns^2np^1, însă diferită pentru stratul penultim: pentru bor și aluminiu configurație de gaz inert, pe cînd la galiu, indiu și taliu configurație de 18 electroni. Această deosebire va influența comportarea unora dintre compușii acestor elemente.

Formarea ionilor B^{3+} nu este posibilă deoarece necesită energie de ionizare mare, care nu poate fi acoperită nici de energia de rețea, nici de energia de hidratare a ionilor în soluție. De aceea, borul funcționează numai covalent și anume tricovalent prin hibridizare sp^2 formînd compuși de tipul BX_3 cu structură plan-trigonală. Borul poate să funcționeze și hibridizat sp^3 prin participarea la hibridizare și a orbitalului $2p$ vacant, ca de exemplu, în anionul tetrafluoroborat, $[BF_4]^-$, de configurație tetraedrică.

Formarea ionului Al^{3+} este posibilă, însă ionul Al^{3+}datorită volumului său mic și sarcinii nucleare mari, în soluție și în cristale apare numai hidratat: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Aluminiu însă formează și covalențe în compușii cu halogenii, cu azotul, în carburi, participînd la legături hibridizat sp^3 tetraedric, ca în halogenuri, Al_2X_6 sau în anioni complecși $[AlCl_4]^-$ sau sp^3d^2, octaedric, datorită prezenței orbitalilor $3d$ vacanți, ca în criolită de exemplu, $Na_3[AlF_6]$, deosebindu-se astfel de bor.

Scanned with OKEN Scanner

Galiu, indiu și taliu ionizează, formînd ionul M^{3+} cu configurație de 18 electroni, dar pot prezenta și stări de oxidare mai mici decît III. Stabilitatea deosebită a compușilor în stare de oxidare I ai taliului s-a atribuit prezenței electronilor $6s^2$, numiți de S i d g w i c k *electroni inerți*, deoarece sînt solidar legați de cei 18 electroni neconferind taliului nici capacitatea de a-i pierde pentru a forma ionul Tl^{3+}, nici a-i decupla pentru a hibridiza sp^2 și a forma covalențe.

Faptul că elementele din subgrupa galiului urmează imediat după elementele tranziționale *d* explică de ce în trecerea de la aluminiu la galiu, raza atomică scade puțin față de creșterea de la bor la aluminiu, de asemenea, potențialul de ionizare crește, ca urmare a unei ecranări mai slabe a sarcinii nucleare de către electronii *d*. Creșterea energiei de ionizare și variația mică a razei atomice, în trecerea de la indiu la taliu, se poate explica prin efectul contracției lantanidelor și ecranarea mai slabă manifestată de electronii *f*.

În combinațiile lor covalente, atomii acestor elemente sînt deficitar electronic deoarece conțin un orbital *p* vacant. Această particularitate influențează foarte mult chimia borului și în parte a compușilor covalenți ai aluminiului și galiului în sensul formării unor compuși covalenți ce conțin legături tricentrice sau tendințe de polimerizare a hidrurilor, trihalogenurilor de Al → Tl.

Foarte diferite sînt punctele de topire ca urmare a structurilor cristaline adoptate. Cristalul de bor elementar cu structură neobișnuită este construit din atomi uniți prin legături puternice dirijate în spațiu, ceea ce explică temperatura de topire înaltă și duritatea mare. Structurile cristaline ale Al, Ga, In și Tl deși sînt structuri metalice compacte, prezintă unele particularități, anume au raze atomice mai mari decît cele calculate. Se crede că atomii acestor metale sînt numai parțiali ionizați în cristal, M^+, și nu cedează benzii de valență decît o parte din electronii săi periferici. Aceasta ar explica punctele de topire joase, la galiu chiar sub temperatura corpului omenesc.

Avînd în vedere potențialele de electrod negative, corelate cu energiile de ionizare, se înțelege de ce aceste elemente vor apărea în natură numai sub formă de combinații și anume sub formă de *compuși oxigenați* (B. Al, Ga), după cum dovedesc căldurile de formare mari ale compușilor E_2O_3 ($-\Delta H_f =$ $= 1\,264$; $1\,670$ respectiv $1\,087$ kJ/mol pentru E = B, Al respectiv Ga) sau însoțind cuprul, zincul, plumbul în compușii lor cu sulful (In, Tl).

Elementele grupei III *A* formează *oxizi* de tipul E_2O_3 ale căror proprietăți variază continuu de la *caracter acid* (B_2O_3), *amfoter* (Al_2O_3, Ga_2O_3) la *puternic bazic* Tl_2O.

Cu hidrogenul formează *hidruri*, toate polimerizate de tipul $(EH_3)_n$ pentru E = Al → Tl, dar dimeră pentru bor, B_2H_6.

Trihalogenurile, EX_3, sînt compuși covalenți monomeri pentru bor, dar covalenți dimeri, E_2X_6, pentru E = Al → Tl și X = Cl, Br, I. Trifluorurile, EF_3, sînt însă compuși ionici cristalizați.

11.4.1. BORUL

Borul este puțin răspîndit. Ca orice element ușor nu este stabil, suferă transformări nucleare dacă în vecinătatea zăcămintelor de bor există zăcăminte ale unor elemente radioactive. Slaba abundență se explică prin marea reactivitate cu neutroni:

$$^{10}_{5}B + {}^{1}_{0}n = {}^{4}_{2}He + {}^{7}_{3}Li$$

În natură nu apare liber, ci numai combinat cu oxigenul. Cele mai importante minerale de bor sînt: *boraxul*, $Na_2B_4O_7 10H_2O$; *kernitul* $Na_2B_4O_7 4H_2O$, *boro-*

Scanned with OKEN Scanner

calcitul $CaB_4O_7 4H_2O$. De asemenea, în regiunile vulcanice se găsesc depuneri de acid boric H_3BO_3 și metaborați $M^{II}(BO_2)_2$. Se crede că acidul boric ar fi fost antrenat de gazele și vaporii de apă ai erupției și depus în împrejurimi, rămînînd ca atare sau transformîndu-se în metaborați.

Borul amorf sub forma unei pulberi negre impurificate se obține prin reducerea B_2O_3 cu reducători metalici puternici (Na, Mg, Al).

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO$$

Borul pur cristalizat se obține prin descompunerea triiodurii de bor, BI_3, pe filament de tantal.

$$2BI_3 = 2B + 3I_2$$

Borul formează cristale cenușii, opace cu aspect și luciu metalic și cu *duritate comparabilă cu a diamantului*. Este un *semiconductor*. Apare în patru *forme* cristaline *alotrope* ale căror rețele sînt formate din unități cu 12 atomi de bor cu configurație de icosaedre unite între ele prin atomi de bor.

În condiții normale este inert chimic (reacționează doar cu fluorul). Prin încălzire se combină cu oxigenul, sulful, halogeni, azot, formînd compuși corespunzători: B_2O_3, B_2S_3, BX_3, BN.

Acidul azotic și apa regală oxidează borul la acid boric.

Hidrurile borului (Borani). Cea mai simplă combinație a borului cu hidrogenul este *diboranul* B_2H_6. Monomerul BH_3 nu s-a putut separa.

Azi se cunosc o serie de borani care aparțin la două clase de formule generale: B_nH_{n+4} și B_nH_{n+6}, care se deosebesc prin stabilitate termică și reacție față de apă.

Pentru a arăta apartenența la o clasă sau alta se folosește și un numeral, care indică numărul de atomi de hidrogen. De exemplu: B_5H_9, pentaboran 9 și B_5H_{11}, pentaboran 11.

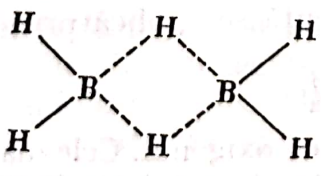
Boranii se obțin prin metode speciale în condiții deosebite; sinteza lor a fost legată de dezvoltarea tehnicii vidului. Majoritatea boranilor se aprind spontan în aer și ard cu dezvoltare mare de căldură, fiind astfel folosiți drept combustibili de rachetă:

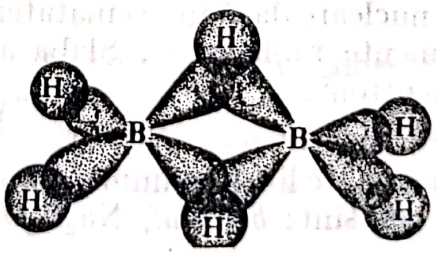
$$B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O; \quad \Delta H = -2\,025 \text{ kJ/mol.}$$

Boranii sînt compuși deficitari electronic (au electroni insuficienți formării legăturii σ normale, dielectronice dicentrice). Pentru a descrie legătura chimică în borani s-au încercat o serie de formulări pînă s-a acceptat conceptul de legătură dielectronică policentrică.

Pentru diboran, s-a dovedit experimental, neechivalența celor 6 atomi de hidrogen: patru atomi sînt coplanari cu atomii de bor, iar ceilalți doi se află într-un plan perpendicular pe primul. Prin reacție de substituție cu dimetil zinc, $Zn(CH_3)_2$ se substituie numai cei patru atomi coplanari. S-a sugerat că atomii de bor se leagă prin punți de hidrogen prin legături dielectronice — tricentrice.

Atomii de bor hibridizați sp^3 participă la legături cu 4 orbitali hibrizi orientați după muchiile unui tetraedru distorsionat; doi dintre ei realizează legături σ normale cu orbitalul 1*s* al hidrogenului.





Scanned with OKEN Scanner

Prin acoperirea a trei orbitali — orbitalul 1*s* al H din punte și cîte un orbital hibrid de la fiecare atom de bor, unul dintre ei vacant — se formează un orbital molecular ce leagă trei atomi prin doi electroni. Se realizează o legătură dielectronică — tricentrică. Aceeași legătură se realizează și sub planul ce conține atomii de bor.

În ceea ce privește structura, boranii sînt poliedre regulate; scheletul atomilor de bor poate fi considerat ca fragmente de icosaedre sau de octaedre.

Compușii cu halogenii. Se cunosc trihalogenurile, BX_3, unde X = F, Cl, Br, I diborotetrahalogenurile, B_2X_4 și tetrafluoroboranții, MBF_4.

Trihalogenurile sînt compuși covalenți monomeri în stare de vapori și în soluție benzenică cu o structură plan-trigonală. Cu excepția BF_3, care hidrolizează mai greu, toate celelalte hidrolizează repede și complet cu formare de acid boric.

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + HCl$$

Trihalogenurile funcționează ca *acizi* Lewis (acceptori de electroni) cu molecule ce conțin atomi donori (N, O, S) formînd aducți . De exemplu, eteratul trifluorurii de bor R_2OBF_3. Un dublet electronic neparticipant al atomului donor ocupă orbitalul vacant al atomului de bor.

Trifluorura de bor formează cu fluorurile metalelor alcaline tetrafluoroboranți $M[BF_4]$, combinații ce conțin anionul complex $[BF_4]^-$ cu structură tetraedrică. La formarea ionului fluoroborat un dublet electronic al anionului fluorură, $[:\ddot{F}:]^-$, ocupă orbitaliul hibrid sp^3 vacant ale atomului de bor.

Compușii oxigenați ai borului. Anhidrida borică, B_2O_3, se obține prin deshidratarea acidului boric trecînd intermediar prin acid metaboric.

$$B(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ C} HBO_2 \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ C} B_2O_3$$

La răcire topitura se solidifică sub forma unei sticle incolore sau colorată, dacă este impurificată cu oxizi metalici. Are caracter acid, cu apa formează acid boric.

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2\,B(OH)_3$$

Se topește cu oxizi metalici formînd metaboranți.

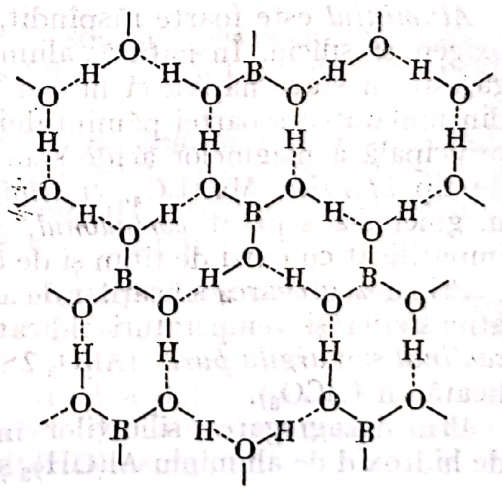
$$B_2O_3 + CaO = Ca(BO_2)_2$$

Apare în două modificații: *sticlos* și *cristalin*.

Acizii borului. Singurii acizi ai borului stabili sînt *acidul metaboric*, (HBO_2) și *acidul ortoboric*, H_3BO_3. În natură există o serie de poliboranți considerați săruri ale unor acizi poliborici necunoscuți.

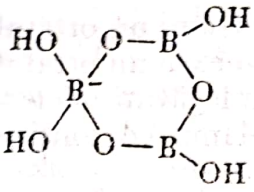
Acidul ortoboric se obține din soluții saturate de borax cu acid clorhidric. Prin răcire se separă acidul ortoboric sub formă de solzi cristalini.

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$$



Are o rețea stratificată în care moleculele $B(OH)_3$ sînt legate în strat prin punți de hidrogen. Legăturile între straturi se realizează prin interacții moleculare ceea ce explică clivajul. Prin studii de *raze X* s-a dovedit că atomii de hidrogen nu sînt liniari cu 2 atomi de oxigen.

Scanned with OKEN Scanner



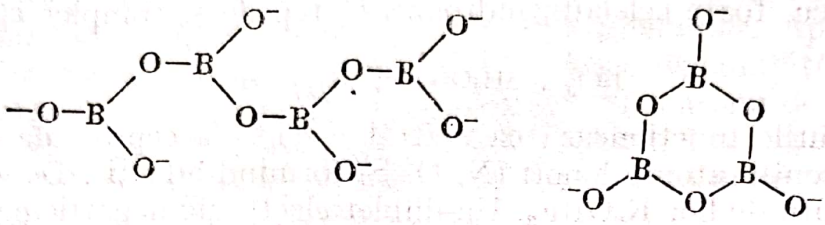
Se comportă cu un *acid* Lewis:

$$B(OH)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

În soluții diluate apar ca specii monomere, la concentrații mai mari măsurătorile de *p*H indică specii polimere, în special trimeri ciclici $[B_3O_3(OH)_4]^-$.

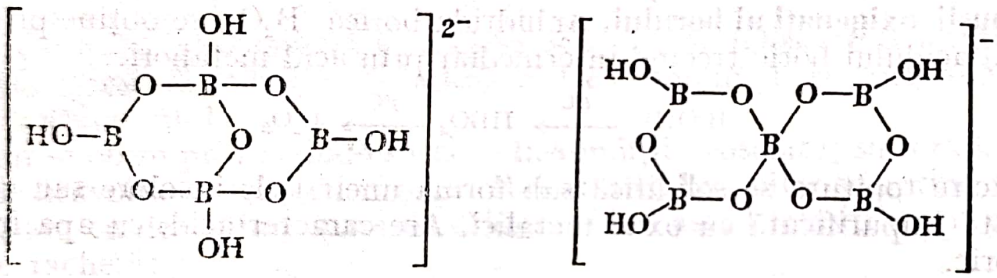
Acidul metaboric, HBO_2, apare în funcție de condițiile de obținere în trei modificații cristaline, toate polimerice.

Metaboraţii, deşi corespund formulei brute M^IBO_2, sînt toţi polimeri. Metaboraţii de Na, K, conţin anionul trimeric ciclic în timp ce metaboraţii de Ca, Li conţin anionul polimeric liniar.



Poliboraţii sînt polimeri ciclici sau liniari formaţi prin unirea unităţilor BO_3 şi BO_4 prin intermediul atomilor de oxigen.

De exemplu, cristalul de borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ sau altfel scris $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ pentru a-i reda structura polimerică, constă din ionii $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ uniţi în lanţuri prin punţi de hidrogen. Ionii de



sodiu şi moleculele de apă sînt localizate între lanţuri prin atracţii ionice şi punţi de hidrogen. De asemenea, poliboratul $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ sau $KB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O$ conţin anionul polimeric: $[B_5O_6(OH)_4]^-$.

11.4.2. ALUMINIUL

Aluminiul este foarte răspîndit, fiind al treilea element în abundenţă după oxigen şi siliciu. În natură, aluminiul, element activ ($E^\circ = -1{,}67$ V) nu se găseşte în stare nativă ci numai sub formă de *combinaţii*. Astfel, mai mult din jumătatea scoarţei pămîntului constă din aluminosilicaţi. La cristalizarea principală a magmelor acide s-au separat silicaţii de aluminiu, oxizii micşti de tip *spinelic*, $MgAl_2O_4$, *criolită*, Na_3AlF_6, iar din ultimele cristalizări ale magmei s-a separat *corindonul*, α-Al_2O_3 pur sau *safirul* şi *rubinul* cînd este impurificat cu oxizi de titan şi de crom.

Prin dezagregarea silicaţilor de aluminiu în mediu acid, sub acţiunea agenţilor atmosferici şi temperaturi ridicate s-au format *argilele* (SiO_2 Al_2O_3 H_2O), *caolinul* sau *argila pură* (Al_2O_3 $2SiO_2$ $2H_2O$) şi *marna argiloasă* (argilă impurificată cu $CaCO_3$).

Prin dezagregarea silicaţilor în mediu bazic s-a separat *bauxita* (amestec de hidroxid de aluminiu $Al(OH)_3$ şi *oxihidroxid de aluminiu*, AlOOH, impurifi-

Scanned with OKEN Scanner

cat cu o serie de oxizi: TiO_2, SiO_2, Fe_2O_3, Ga_2O_3), *hidroxidul de aluminiu*, $Al(OH)_3$, (*hidrargilit și bayerit*) și *oxihidroxidul de aluminiu*, AlOOH (*boemit* și *diaspor*).

Obținere. Principala materie primă pentru obținerea aluminiului sînt bauxitele, din care se obține întîi alumina, Al_2O_3, prin procedee fie pe cale uscată, fie pe cale umedă (în mediu bazic sau acid). Aluminiul metalic se obține apoi prin electroliza topiturii de alumină , Al_2O_3, la care se adaugă criolita, Na_3AlF_6, pentru a scădea temperatura băii de la 2000 la 1000°C și CaF_2, care cu criolita formează un eutectic cu punct de topire și mai scăzut și care face topitura mai conductoare electric.

Procedeul de obținere a aluminei pe cale umedă și în mediu bazic este cunoscut ca *procedeul* B a y e r și constă prin dezagregarea bauxitei măcinată cu o soluție NaOH 40% sub presiune 6—7 atm. și 160—170°C. Aluminiul trece în soluție sub forma combinației complexe, diaquatetrahidroxoaluminat de sodiu, din care se precipită apoi $Al(OH)_3$.

Metoda se aplică bauxitelor sărace în silice (3—5% SiO_2)

$$\text{Bauxite} \xrightarrow{NaOH\,40\%} \underset{\text{Diaquatetrahidroxoaluminat de sodiu}}{Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]} \xrightarrow{CO_2} Al(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ C} Al_2O_3$$

Procedeul pe cale uscată constă în calcinarea bauxitei cu carbonat de sodiu și oxid de calciu cînd se obține aluminat de sodiu și metasilicat de calciu.

$$\text{Bauxite} + Na_2CO_3 + CaO \rightarrow NaAlO_2 + CaSiO_3 + CO_2$$

Prin hidroliza aluminatului se trece în diaquatetrahidroxoaluminat din care se separă apoi alumina Al_2O_3, întocmai ca la *procedeul* B a y e r .

$$NaAlO_2 + 4H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4(H_2O)_2 \xrightarrow{CO_2} Al(OH)_3$$

Aluminiul este un metal alb, bun conducător de electricitate, maleabil. La 600°C devine casant și se pulverizează.

În aer se acoperă cu un strat protector de oxid, fiind astfel chiar mai puțin activ decît borul.

Aluminiul se dizolvă în acizi diluați cu degajare de hidrogen, dar se pasivează cu HNO_3 conc. și H_2SO_4 conc. Se dizolvă, de asemenea, în hidroxizi alcalini cu formare de hidroxoaluminat și eliberare de hidrogen

$$2Al + 2NaOH + 10H_2O = 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2$$

$$Al + 3HCl = AlCl_3 + 3/2\ H_2$$

Aluminiul pulbere sau fire, încălzit, se aprinde ușor în atmosferă de halogen cu formare de AlX_3.

Prin topire cu sulf formează Al_2S_3, care în soluție apoasă hidrolizează cu formare de $Al(OH)_3$ și H_2S. Fiind atacat de soluțiile de NaCl aluminiul nu poate fi folosit în construcția de nave acvatice.

Cu hidrogenul, aluminiul formează o *hidrură moleculară polimeră*, $(AlH_3)_n$, care se prezintă sub forma unei pulberi albe insolubilă, nevolatilă. Aceasta se obține prin reducerea compușilor aluminiului cu LiH în soluție e terică anhidră.

$$AlX_3 + 3LiH = AlH_3 + 3LiX \quad X = Cl, Br$$

Se obține o soluție incoloră, din care separă în scurt timp o pulbere, $(AlH_3)_n$. S-a dovedit că soluția incoloră este un produs de adiție, $H_3Al \leftarrow OR_2$, instabil, care polimerizează în timp.

Aluminiul formează și hidruri complexe de tipul $MAlH_4$, cunoscute ca *alanat* sau *aluminohidrură* și care sînt utilizate drept reducători în chimia organică sau ca materii prime în sinteza hidrurilor altor elemente.

Scanned with OKEN Scanner

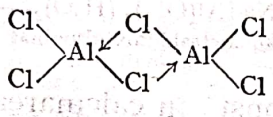
Tetrahidroaluminații se obțin prin reducerea halogenurilor de aluminiu cu hidrura de litiu în exces, în mediu de eter anhidru.

$$AlCl_3 + 4\,LiH = LiAlH_4 + 3\,LiCl$$

Compușii cu halogeni. Se cunosc *trihalogenurile* AlX_3 (unde $X = F \rightarrow I$) *anhidre și hidratate* și *halogenuri complexe* de tipul $MAlX_4$ (unde $X = Cl$, Br, I) și fluoroaluminați de tipul criolitei, Na_3AlF_6. Trihalogenurile se obțin prin arderea aluminiului în atmosferă de halogen sau hidracid uscat

$$Al + 3HF = AlF_3 + 3/2H_2$$
$$Al + 3/2Cl_2 = AlCl_3$$

Trihalogenurile de aluminiu sînt foarte deosebite chimic. Astfel, AlF_3, este un solid cristalin cu structură ionică, în timp ce $AlCl_3$ este ionică numai în stare solidă. În topitură sau fază gazoasă prezintă molecule covalente, Al_2Cl_6 sub formă dimeră atomii de clor au un aranjament tetraedric în jurul atomului de aluminiu; cei patru atomi de clor sînt coplanari cu atomii de aluminiu și se găsesc într-un plan perpendicular pe planul celor doi atomi de clor din punte:



$AlBr_3$ și AlI_3 sînt dimere în toate stările de agregare, sînt volatile și solubile în solvenți organici.

Formarea halogenurilor complexe ale aluminiului se explică prin caracterul deficitar electronic al atomului acestuia, atomul de aluminiu participînd hibridizat sp^3 sau sp^3d^2.

Compușii cu oxigenul. Oxizii și hidroxizii. Al_2O_3, AlOOH și $Al(OH)_3$ apar în două forme cristaline α și γ cu comportare chimică deosebită. Prin tratarea cu amoniac la rece sau doar prin hidroliza sărurilor de aluminiu se obține hidroxidul de aluminiu, $Al(OH)_3$, ca gel amorf, care prin încălzire, trece în oxihidroxid de aluminiu, AlOOH și final în oxid Al_2O_3.

$$AlCl_3 + 3NH_4OH \xrightarrow{\text{La rece}} \underset{Gel}{Al(OH)_3} + 3NH_4Cl$$

$$Al(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ C} AlOOH \xrightarrow{t^\circ C} Al_2O_3$$

α-alumina, α-Al_2O_3, cristalizează într-o rețea hexagonală compactă pentru ionii O^{2-} cu 2/3 din golurile rețelei ocupate de ionii Al^{3+}. Este dură, densă, inertă chimic. Poate fi adusă în soluție prin topire cu sulfat acid de potasiu.

$$2KHSO_4 \xrightarrow[-H_2O]{100^\circ C} \underset{Pirosulfat}{K_2S_2O_7} \xrightarrow{300^\circ C} K_2SO_4 + SO_3$$

Anhidrida sulfurică, SO_3, atacă alumina solubilizînd-o.

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$$

γ-Alumina, γ-Al_2O_3, este moale, puțin densă, reactivă chimic și un adsorbant selectiv excelent folosit în dehidratări, decolorări și în cromatografie.

Spinelul, $MgAl_2O_4$ este reprezentantul oxizilor micști de tip spinelic $M^{II}M^{III}_2O_4$, unde $M^{II} = Mg$, Zn, Mn, Fe și $M^{III} = Al$, Cr, Mn, Fe. Are rețea cub cu fețe centrate pentru O^{2-}.

Se cunosc *săruri* de la toți acizii oxigenați; s-a dovedit că în toate aceste săruri există ionul $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Scanned with OKEN Scanner

Sulfatul de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ este cel mai important dintre acești compuși prin aplicațiile sale în industria textilă ca mordant și în industria hîrtiei.

Alaunii, $M^IAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ unde $M^I = K$, NH_4^+, Rb, Cs, Tl sînt considerați *săruri duble*, deoarece în soluții apoase se disociază total, ionii componenți putînd fi toți recunoscuți prin reacțiile lor.

11.4.3. SUBGRUPA GALIULUI

Galiul, *indiul* și *taliul* sînt considerate *elemente rare* și disperse. Nu au minerale independente. *Galiul* apare sub forma de Ga_2O_3 în *bauxite*, *indiul și taliul* de obicei însoțesc cuprul, plumbul și zincul în compușii lor cu sulful (pirite, galene, blende). Se obțin din deșeurile de la prelucrarea acestor minereuri.

Toate se obțin din oxizii, E_2O_3, prin reducere cu hidrogen. Oxizii E_2O_3 au căldură de formare mai mică decît cea a Al_2O_3, obținerea lor în stare metalică fiind mai ușoară decît obținerea aluminiului

$$E_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2E + 3H_2O$$

Sînt metale albe argintii cu temperaturi de topire scăzute. Au luciu metalic. Indiul reflectă toate lungimile de undă, fiind folosit în fabricarea oglinzilor În aer se acoperă cu un strat protector de oxid însă la cald reacționează viguros cu oxigenul și sulful, formînd compușii E_2O_3, E_2S_3. Fiind metale active cu potențiale normale de electrod negative, se dizolvă în acizi diluați. Tl se pasivează în HCl prin formare de TlCl greu solubilă.

Galiul ca și aluminiul este pasivat de HNO_3 și se dizolvă în hidroxizi cu formare de $[Ga(OH)_4(H_2O)_2]^-$, în schimb indiul nu mai este amfoter. Indiul și taliul sînt stabili în alcalii în absența oxidanților puternici.

Toate aceste elemente formează combinații în starea de oxidare III, dar pot funcționa și în stări de oxidare inferioare I și II. La galiu și indiu cea mai stabilă este starea de oxidare III, în timp ce la taliu, starea de oxidare (I); compușii taliului (I) se aseamănă mult cu cei ai metalelor alcaline.

Hidrurile galiului și indiului sînt probabil hidruri polimerice, $(EH_3)_n$. Forma monomeră s-a stabilizat prin formare de aducți cu molecule ce au ca atom donor azot, de exemplu: $GaH_3 : NH_3$.

Halogenuri. *Trifluorurile*, EF_3 sînt compuși ionici, cu temperaturi de topire ridicate și insolubile în solvenți organici. Celelalte trihalogenuri EX_3 (X = = Cl, Br, I) sînt compuși cu caracter covalent dominant, solubili în solvenți organici și ușor hidrolizabili.

$GaCl_3$ este monomeră peste 600°C. În stare lichidă este dimeră, Ga_2Cl_6. Cloburile de indiu și taliu sînt monomere și au structuri stratificate tip $CrCl_3$ cu aranjament octaedric al atomilor de clor.

InX_3(X = Br, I) sînt dimere în toate stările de agregare. Se pare că TlI_3 este o poliiodură de tipul $TlI \cdot I_2$; cu unii solvenți organici se extrage iodul rămînînd doar TlI greu solubilă.

Trihalogenurile, EX_3, tind să formeze și halogenuri complexe, care conțin anionii:

$[GaF_6]^{3-}$, $[EX_6]^{3-}$ (X = Cl, Br; E = In, Tl);

$[EX_4]^-$ (E = Ga, Tl unde X = Cl, Br, I);

$[Tl_2Cl_9]^{3-}$.

Scanned with OKEN Scanner

Formarea acestor combinații se explică prin existența orbitalilor *d* vacanți, care pot accepta dubletele electronice neparticipante ale anionilor halogenură, X^-.

De exemplu, $TlCl_3 + 3KCl \rightarrow K_3[TlCl_6]$

Hidroxizii $E(OH)_3$ se depun sub forma unor precipitate gelatinoase, din soluțiile sărurilor lor, prin tratare cu baze.

Galiu, indiu și taliu formează oxizi de tipul E_2O_3 greu solubili.

Tl_2O_3 este instabil, prin încălzire la 100°C trece în Tl_2O și O_2. Se obțin prin calcinarea hidroxizilor $E(OH)_3$ sulfatului sau azotatului.

Sulfurile E_2S_3 se obțin direct din elemente sau prin trecerea unui curent de H_2S peste oxizii E_2O_3 la 700°C.

Compuși în stări de oxidare inferioare (I și II). Starea de oxidare (I) este caracteristică taliului, pentru că electronii $6s^2$ se comportă ca electroni inerți.

Derivații Ga(I) și In(I) sînt instabili și agenți reducători puternici. Compușii Tl(I) sînt predominant ionici. În general, compușii Tl(I) sînt solubili în apă, dar halogenurile TlX (X = Cl, Br, I), sulfura Tl_2S sînt greu solubili prin efecte de polarizare.

TlOH este foarte solubil, deși este hidroxidul unui metal greu. Este o bază puternică de tărie comparabilă cu hidroxizii metalelor alcaline. Se descompune termic.

$$TlOH \xrightarrow{t°=100°C} Tl_2O + H_2O$$

Carbonatul de Tl(I) Tl_2CO_3 este solubil ca și carbonații metalelor alcaline, dar instabil termic.

De la galiu și indiu se cunosc *monohalogenurile* ECl și *suboxizii* E_2O, care se obțin prin reducerea compușilor corespunzători în starea de oxidare III.

$$Ga_2O_3 \xrightarrow[Vid]{} \underset{Gaz}{Ga_2O} + O_2$$

De exemplu, Ga_2O se obține prin reducerea oxidului Ga_2O_3 cu galiu lichid în vid, iar GaCl se obține prin descompunere termică.

$$GaCl_3 \xrightarrow{t°C} GaCl + Cl_2$$

S-a dovedit că, compușii considerați divalenți sînt compuși care conțin legătura element-element. Astfel, $(GaCl_2)_2$ este de fapt $Ga^I[Ga^{III}Cl_4]$, compus în care galiul se află în starea de oxidare I și III.

11.5. GRUPA IV A DIN SISTEMUL PERIODIC

Elementele grupei IV A (carbonul, siliciul, germaniul, staniul și plumbul) se caracterizează printr-o *mare varietate de caractere chimice.* Astfel, carbonul și siliciul sînt nemetale, staniul și plumbul metale, iar germaniu manifestă caractere de trecere.

Toate au aceeași configurație a învelișului electronic de valență: ns^2np^2, însă configurația învelișului electronic imediat interior este diferită: C și Si au configurație de gaz inert, în timp ce Ge, Sn, Pb urmînd seriilor tranziționale au configurație de 18 electroni (tabelul 11.5). Ocuparea cu electroni a orbitalelor *d* și *f* aduce deosebiri în chimia acestor elemente.

Avînd patru electroni pe stratul de valență, teoretic toate aceste elemente ar putea, în mod egal, să-i piardă formînd ioni, E^{4+}, sau să cîștige 4 electroni

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11.5

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa IV A

Elementul		C	Si	Ge	Sn	Pb
Configurație electronică		[He]$2s^2$ $2p^2$	[Ne]$3s^2$ $3p^2$	[Ar]$3d^{10}$ $4s^2$ $4p^2$	[Kr]$4d^{10}$ $5s^2$ $5p^2$	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2 6p^2$
$\overline{X}$		2,5	1,74	1,82	1,72	1,55
I(eV)	I_1	11,3	8,15	8,13	7,32	7,4
	I_2	24,4	16,3	15,86	14,5	14,96
	I_3	47,9	33,5	34,23	30,6	32,0
	I_4	64,3	45,1	45,7	39,6	42,3
$E°$(V)	M^{2+}/M			+0,12	−0,14	−0,126
	M^{4+}/M^{2+}			—	0,15	1,69
r_{at}(Å)		0,91	1,32	1,37	1,62	1,75
$r_{M^{4+}}$ (Å)			0,39	0,53	0,71	0,84
p·t (°C)		3850	1413	958	231,8	327,5
p·f (°C)		4800	2700	2360	1755	1620
Clark (%)		$8 \cdot 10^{-2}$	26	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$

formînd ionul E^{4-}. Însă nu se cunoaşte nici o combinaţie în care să apară ionii C^{4+} sau Si^{4+}. Formarea lor necesită energii de ionizare foarte mari (tabelul 11.5). Specia C^{4-} apare, însă, în cîteva carburi (Al_4C_3, Be_2C). De asemenea, nu se cunosc combinaţii care să conţină ioni C^{2+} sau Si^{2+}.

Deoarece caracterul metalic se accentuează, cînd se trece de la Ge la Pb, formarea ionilor E^{4+} şi E^{2+} începe să fie posibilă. Astfel, pentru germaniu starea de oxidare (IV) este caracteristică, dar compuşii Ge(IV) au un caracter predominant covalent, chiar în compuşi cu elementele cele mai electronegative. Starea de ion Ge^{2+} se întîlneşte, dar este instabilă; tinde să disproporţioneze:

$$2Ge^{2+} + 2H_2O \rightarrow Ge + GeO_2 + 4H^+$$

La staniu şi în special la plumb starea de oxidare (IV) se întîlneşte în puţine combinaţii şi numai în stare solidă. Faptul că starea de ioni Pb^{4+} nu este caracteristică plumbului se explică prin energia de ionizare mare, care nu poate fi acoperită de energia de reţea decît în puţine cazuri.

În soluţie apoasă aceşti ioni E^{4+} (E = Sn, Pb) hidrolizează

$$E^{4+} + 2H_2O \rightleftarrows EO_2 + 4H^+$$

În soluţie acidă compuşii Pb(IV) sînt agenţi de oxidare mai puternici decît compuşii Sn(IV), datorită diferenţei mari între potenţialele de electrod pentru trecerea de la M^{4+}/M^{2+} (tabelul 11.5) la Pb faţă de Sn.

Staniu şi în special plumbul formează combinaţii în starea de oxidare (II), care conţin ioni E^{2+}. Totuşi combinaţiile Sn(II) au tendinţa de a trece uşor în

Scanned with OKEN Scanner

combinațiile Sn(IV), ceea ce arată caracterul lor reducător manifestat atît în mediu acid cît și bazic:

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$$

Elementele grupei IV *A* au tendința de a forma covalențe, tendință excepțională la C și care scade în grupă paralel cu accentuarea caracterului metalic.

Tetracovalența carbonului s-a explicat prin participarea atomului de carbon, la legături, hibridizat sp^3. Carbonul poate participa și hibridizat sp^2 sau sp, realizînd legături multiple.

Atomul de siliciu, în compușii cu oxigenul hibridizează sp^3, dar avînd orbitalii 3*d* vacanți, poate participa la legături și hibridizat sp^3d^2, realizînd numere de coordinație 6 ca în $[SiF_6]^{2-}$. *Spre deosebire de carbon, hibridizarea* sp^2 *și* sp *nu se întîlnește la siliciu, datorită volumului atomic prea mare, pentru a putea realiza legături duble sau triple. Tocmai în aceasta constă deosebirea esențială între chimia carbonului și a siliciului.*

Carbonul formează covalențe cu majoritatea elementelor, dar covalențele *cu el însuși* și cu atomii de hidrogen sînt deosebit de importante. Formarea legăturilor C—C și C—H este favorizată de volumele mici ale atomilor de C și H, care permit o bună întrepătrundere a orbitalilor, cît și de electronegativitățile lor foarte apropiate ($\overline{\chi}_H = 2{,}1$, $\overline{\chi}_C = 2{,}5$). Formarea de lanțuri cu atomi identici (catenarea) este o proprietate unică a atomului de carbon. O tendință spre încatenare apare și la elementele vecine lui (tabelul 11.6) dar, după cum reiese din energia de legătură element-element ($E_A - E_A$) stabilitatea catenelor formate din acești atomi este mică comparativ cu cea a atomilor de carbon.

Tabelul 11.6

Energiile de legătură (kJ/mol)

E	B	C	Si	N	S	Ge	Sn
E—E	326	348	102	159	167	157	143
E—H	339	414	319	389	347		
E—O		359	445				

Dealtfel și în grupă tendința de încatenare scade; dacă la carbon încatenarea ajunge pînă la 70 atomi, la Sn se oprește la doi atomi ($R_3Sn - SnR_3$).

Ca și la grupa III *A*, diferențele mari între temperaturile de topire și fierbere ale C și Si față de cele ale omologilor superiori se explică prin particularitățile structurii rețelelor cristaline și tipul de legătură: C, Si, Ge și Sn — *cenușiu* cristalizează în *rețea tip diamant*, în timp ce Sn alb și Pb adoptă *rețele metalice* cu raze atomice mai mari decît cele calculate. Această anomalie s-a explicat printr-o ionizare parțială a atomilor în rețea.

Creșterea potențialului de ionizare, cînd se trece de la Sn la Pb s-a explicat prin inerția electronilor $6s^2$ și totodată prin ecranarea mai slabă a sarcinii nucleare manifestată de electronii *f*.

11.5.1. CARBONUL

Carbonul se găsește în natură în stare elementară în cele *două forme alotropice cristalizate, diamantul și grafitul*, mult deosebite între ele. De asemenea, există și foarte multe varietăți de *cărbune negru amorf*. În stare *combinată*

Scanned with OKEN Scanner

carbonul se găsește în atmosferă sub formă de CO_2 (0,03%), în *regnul animal și vegetal* fiind element reprezentativ pentru ființele vii, cît și în *regnul mineral*, sub formă de *carbonați*.

Compușii cu hidrogenul. *Compușii carbonului cu hidrogenul* se numesc *hidrocarburi*. Acestea se deosebesc fundamental de hidrurile elementelor vecine prin numărul mare și prin stabilitatea lor deosebită, stabilitate explicată prin *energiile de legătură* C—C și C—H mai mari decît energiile legăturilor analoage ale altor elemente, precum și prin inerția lor chimică. Hidrocarburile nu sînt bazice, deoarece atomii de carbon nu au dublete electronice neparticipante capabile de a da legături donor-acceptor, nu sînt acide, adică nu au tendința de a ceda ușor protoni.

Luînd drept criteriu starea de hibridizare a atomului de carbon, hidrocarburile pot fi saturate, nesaturate și aromatice (tabelul 11.7).

Tabelul 11.7

Clasificarea hidrocarburilor

Tipul de hidrocarbură și hibridizarea atomului de carbon	*Clasă/formulă*	*Structură*
Saturate, sp^3	*Alcani*/C_nH_{2n+2}	Liniară
	Izoalcani/C_2H_{2n+2}	Liniar-ramificată
	Cicloalcani/C_nH_{2n}	Ciclică
Nesaturate, sp^2	*Alchene*/C_2H_{2n}	Liniară
	Cicloalchene/C_nH_{2n-2}	Ciclică
sp	*Alcadiene*/C_nH_{2n-2}	Liniară
	Alchine/C_nH_{2n-2}	Liniară
Aromatice sp^2	*Arene*	Ciclică

În hidrocarburile saturate, toți atomii de carbon hibridizați sp^3 se leagă între ei formînd catene liniare, catene ramificate sau cicluri simple și ramificate. În hidrocarburile nesaturate unii atomi de carbon participă la legături în stare de hibridizare sp^2 sau sp.

Hidrocarburile aromatice conțin unul sau mai multe nuclee aromatice.

Nomenclatură. Pentru a denumi hidrocarburile saturate sau nesaturate procedăm astfel: la numeralul care arată numărul de atomi de carbon din moleculă, exprimat în limba greacă se adaugă sufixul caracteristic fiecărei clase de hidrocarburi. Fac excepție primii termeni, care au denumiri specifice (CH_4, metan; C_2H_6, etan; C_3H_8, propan; C_4H_{10}, butan; C_2H_4 etenă; C_2H_2 etină).

Exemplu: C_6H_{14} *Hexan* C_6H_{12} *Hexenă* C_4H_6 *Butină*

C_6H_{12} *Ciclohexan* C_6H_{10} *Ciclohexenă*

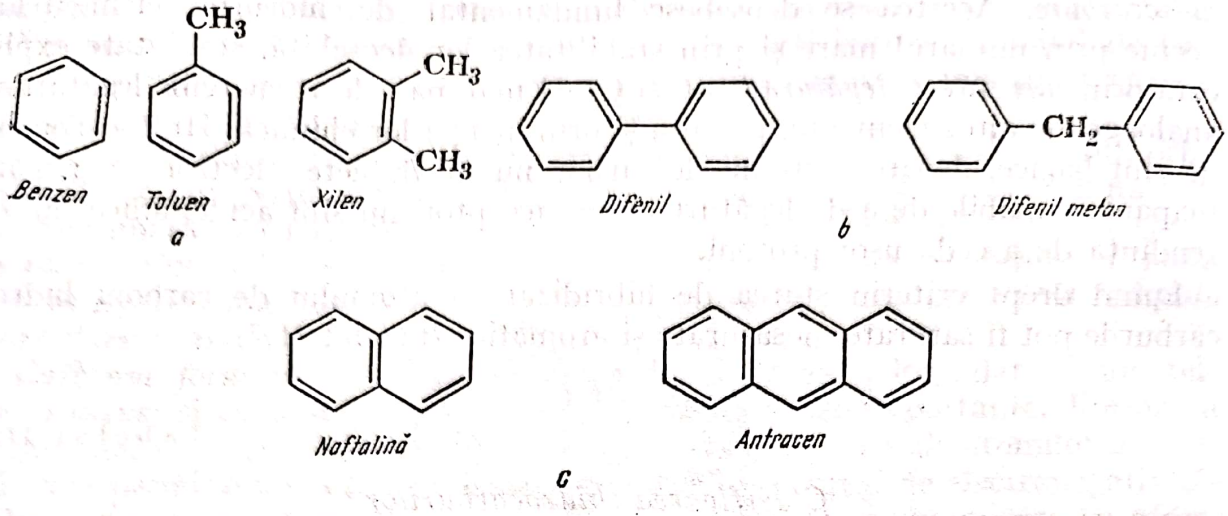
Introducerea a două duble legături se indică prin sufixul dienă: $H_2C=CH-CH=CH_2$, butadienă.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru arene nu s-au putut elabora reguli generale de denumire, fiecare termen avînd o denumire specifică:

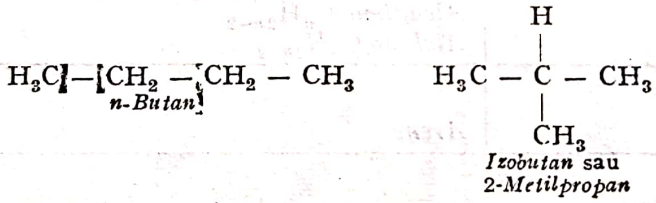
— arene mononucleare (cu un singur nucleu benzenic);

— polinucleare, cu mai multe nuclee benzenice izolate sau nuclee condensate.



Izomerie. O proprietate comună tuturor claselor de hidrocarbură este aceea de a prezenta *izomerie*. Se numește izomerie proprietatea unor substanțe de a avea aceeași compoziție, dar structuri diferite, deci și proprietăți diferite. *Izomeria* poate fi: *de catenă, de poziția legăturilor multiple, de poziția substituenților* în nucleele benzenice.

Izomeria de catenă apare la catenele cu mai mult de trei atomi de carbon; numărul izomerilor de catenă crește odată cu numărul atomilor de carbon din catenă. Exemplu: butanul are doi izomeri, hexanul 5 izomeri.



Izomerii de catenă se denumesc după următoarele reguli:

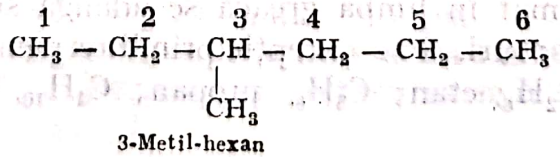
— se stabilește cea mai lungă catenă liniară;

— se numerotează toți atomii de carbon (numerotarea începe din partea ramificației);

— se denumesc ca radicali catenele ramificate;

— se indică poziția lor prin cifre și la sfîrșit se adaugă numele alcanului cu catenă liniară.

Exemplu:



3-Metil-hexan

Numim radical un rest hidrocarbonat cu o valență nesatisfăcută pe atomul de carbon: CH_3 — metil, C_2H_5 — etil.

Alchenele, alcadienele și alchinele pe lîngă izomeria de catenă pot prezenta și *izomerie de poziție* cauzată de locul în care apare legătura multiplă în catena de atomi de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

Ex. butena, C_4H_8, prezintă doi izomeri de poziție.

$$\overset{1}{H_2C} = \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH_2} - \overset{4}{CH_3} \qquad \overset{1}{H_3C} - \overset{2}{CH} = \overset{3}{CH} - \overset{4}{CH_3}$$

1-Butenă — 2-Butenă

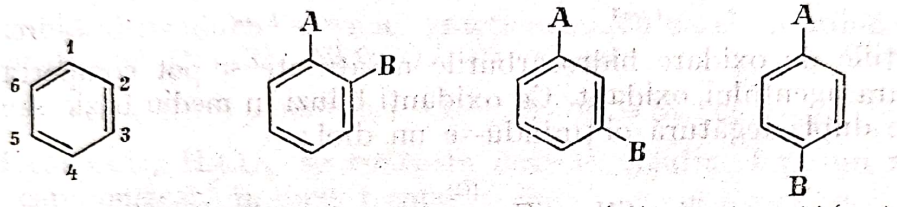
În plus, alcadienele pot prezenta izomeri de poziție după cum cele două *duble legături* sînt *cumulate* (C—C=C=C—, adică au un atom de carbon comun), *conjugate* (—C=C—C=C—, sînt separate printr-o legătură simplă) sau *disjuncte* separate prin mai multe legături simple:

Exemplu: $H_2C = C = CH - CH_2$ 1,2-Butadienă

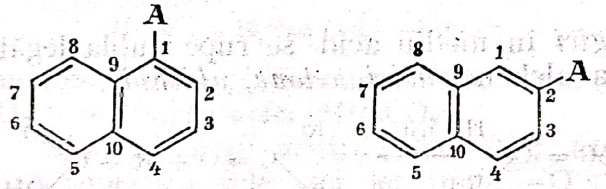
$H_2C = CH - CH = CH_2$ 1,3-Butadienă

$H_2C = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$ 1,5-Hexadienă

Arenele mononucleare disubstituite prezintă trei izomeri de poziție definiți prin indici numerici sau prin prefixele *orto*, *meta* și *para*.



Izomer 1-2 (orto) — *Izomer 1-3 (meta)* — *Izomer 1-4 (para)*



Izomer α (1) — *Izomer β (2)*

b

Arenele polinucleare prezintă izomerie de poziție definită prin litere grecești sau indici, chiar pentru derivații monosubstituiți.

Reactivitatea hidrocarburilor. *Alcanii* numiți și *parafine* prezintă *inerție chimică*. Totuși în condiții energice (acțiunea luminii, încălzire și catalizatori) alcanii participă la reacții de substituție, de dehidrogenare, oxidare (reacții prin care se desfac legăturile C — H) și la reacții de cracare, izomerizare, ardere (reacții prin care se rup legăturile C — C).

Reacțiile de substituție sînt caracteristice alcanilor și constau în substituția unuia sau mai mulți atomi de hidrogen cu atomii altor elemente.

Exemplu, clorurarea metanului:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

Prin reacția de cracare termică (temperatura $> 600°C$) sau catalitică are loc ruperea catenelor, ramificațiilor sau ciclurilor cu formare de amestecuri de hidrocarburi saturate și nesaturate:

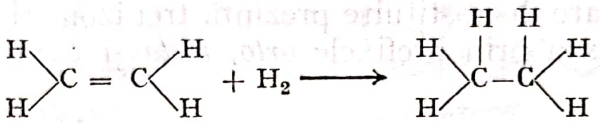
$$\underset{\text{n-Butan}}{H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3} \rightarrow \underset{\text{Propenă}}{CH_3 - CH_2 = CH_2} + CH_4$$

Alcanii în prezență de $AlCl_3$ și ușoară încălzire prezintă reacții de *izomerizare* (de trecere de la alcani la izoalcani).

$$\underset{\text{n-Butan}}{H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3} \xrightarrow[100^\circ C]{AlCl_3} \underset{\text{Izobutan}}{H_3C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3}$$

Hidrocarburile nesaturate, datorită prezenței legăturilor multiple prezintă *reactivitate chimică crescută* față de alcani putînd participa la reacții de *adiție*, de *oxidare* și de *polimerizare*.

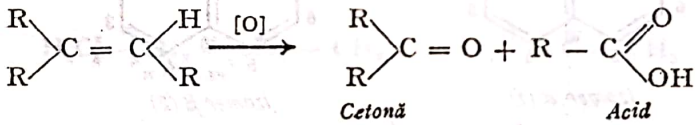
În reacția de adiție molecula reactantului se fixează la legătura multiplă a hidrocarburii nesaturate: Exemplu adiția H_2, Cl_2, HCl, sau H_2O la dubla legătură:



În reacțiile de oxidare hidrocarburile nesaturate se pot comporta diferit după natura agentului oxidant. Cu oxidanți blînzi în mediu bazic sau neutru se desface dubla legătură obținîndu-se un diol:

$$R - CH = CH_2 \xrightarrow{[O]} R - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

Cu oxidanți energici în mediu acid se rupe dubla legătură și *se obțin* în funcție de structura alchenei *acizi, cetone, aldehide.*



Prin reacția de *polimerizare*, un număr mare de molecule identice ale unor compuși nesaturați se leagă între ele formînd o moleculă unică de dimensiuni mari numită *macromoleculă*.

$$n\,CH_2 = CH_2 \longrightarrow (-CH_2 - CH_2 -)_n$$

Substanța inițială (etena) se numește *monomer*, produsul reacției *polimer*, iar *n — grad de polimerizare.*

Compușii cu oxigenul. *Oxidul de carbon*, CO, și *dioxidul de carbon*, CO_2, sînt principalii oxizi ai carbonului. CO nu apare în natură dar este un produs tehnic important. CO_2 joacă un rol important atît în natură cît și în tehnică.

Oxidul de carbon este produsul arderii incomplete a carbonului.

$$C + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO$$

Industrial se obține trecînd vapori de apă peste cărbune incandescent.

$$\underset{\text{Gaz de apă}}{C + H_2O = CO + H_2}$$

Molecula de CO ca și molecula N_2 cu care este izoelectronică se poate descrie printr-o triplă legătură. A treia legătură s-ar forma printr-un mecanism donor-

Scanned with OKEN Scanner

acceptor între orbitalul $2p_z$ liber al atomului de C și un dublet neparticipant al oxigenului.

În condiții normale, CO este gaz inert cu proprietăți reducătoare folosite în pirometalurgie.

Dioxidul de carbon CO_2 este produsul arderii complete a carbonului în aer sau oxigen.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Se obține industrial prin descompunerea $CaCO_3$, iar în laborator prin acțiunea HCl asupra $CaCO_3$.

Este un gaz ușor solubil în apă formînd acidul carbonic H_2CO_3.

Acționează asupra carbonaților în prezența apei cu formare de carbonat acid.

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

Fiind anhidrida acidului carbonic, reacționează cu bazele formînd carbonați sau carbonați acizi (Na_2CO_3, $NaHCO_3$), de exemplu:

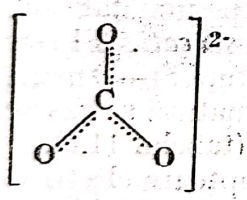
$$CO_2 + NaOH = NaHCO_3; \quad CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

Acidul carbonic, H_2CO_3, se cunoaște doar în soluție. Este un acid slab, diprotic, care ionizează în două trepte:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$$

Sărurile lui se numesc *carbonați*. Se cunosc două serii de carbonați: *carbonații neutrii*, $M^I_2CO_3$ și *carbonații acizi*, M^IHCO_3.



În carbonații neutrii, ionul CO_3^{2-} are o structură plană și simetrică, cele trei legături C—O sînt echivalente, iar unghiul dintre ele de 120°.

Termic, carbonații se comportă diferit, în funcție de natura cationului: Carbonații metalelor alcaline se topesc fără descompunere în timp ce carbonații metalelor alcalino-pămîntoase se topesc cu descompunere.

$$MCO_3 \xrightarrow{t^\circ C} MO + CO_2$$

Numai carbonații metalelor alcaline și de Tl (I) sînt solubili în apă. Acizii tari scot acidul carbonic din soluțiile sărurilor lui, care fiind instabil se descompune.

Sărurile unor metale mai puțin bazice (Mg, Zn, Ni, Co, Cu) precipită cu carbonații solubili, carbonați bazici de exemplu: $3MgCO_3\ Mg(OH)_2 \cdot 9H_2O$. Carbonații bazici de cupru apar și în natură.

Carburi. *Carburile* sînt compușii binari ai carbonului cu elementele. Din punct de vedere al însușirilor fizice și chimice și al structurii cristaline se disting *carburi metaloidice, carburile elementelor din grupele* V *A*—VII *A*, *covalente* și *volatile* și *carburile metalice* cu proprietăți deosebite de primele în funcție de natura metalului. Astfel, elementele *s*, *sp* și unele lantanoide și actinoide formează carburi ionice, cristaline, unele explozive sau foarte explozive și care prin hidroliză dau metan, CH_4, acetilenă, C_2H_2, sau propină sugerînd exis-

tența ionilor: C^{4-} (Be_2C, Al_4C_3), C_2^{2-} sau $[:C=C:]^{2-}$ din acetilurile metalelor alcaline $M^I_2C_2$, metalelor alcalino-pământoase, $M^{II}C_2$ și ale lantanoidelor și actinoidelor $M^{III}_2(C_2)_3$ și C_3^{4-} sau $^{-2}C=C=C^{2-}$ din (Mg_2C_3)

Hidroliza unor carburi.

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Carbidul CaC_2 este folosit ca materie primă pentru obținerea acetilenei.

Unele elemente *d* (grupele IV *B*, V*B* și VI*B*) formează carburi interstițiale, atomii de carbon intră în interstițiile rețelelor metalice compacte. Formarea acestora este condiționată de raportul razelor atomice ale carbonului și metalului $\frac{r_C}{r_M}$, care trebuie să fie $<0,59$ Å. Au formula MC și prezintă proprietățile metalelor ca: opacitate, luciu metalic, conductibilitate, duritate (8—10 în *scara* lui M o h s), puncte de topire foarte ridicate (de exemplu 3800°C pentru TiC). Sînt foarte rezistente chimic.

Carburile metalelor tranziționale din grupele VII — VIII *B* și Cr au o compoziție chimică ce nu respectă raporturile de valență (Cr_3C_2, Cr_3C_6, Cr_7C_3) sînt mai puțin stabile, chiar acizii diluați le descompun, deși ca aspect exterior seamănă cu carburile interstițiale. Carbura de Si, CSi (*carborund*) și carbura de bor, B_4C sînt exemple de carburi covalente, cu *structuri tip diamant*, extrem de dure, de înaltă refractaritate și inerte chimic, proprietăți care le fac deosebit de importante din punct de vedere aplicativ (pulberi de șlefuit, pietre de polizat etc.).

11.5.2. SILICIUL

Siliciul este elementul cel mai răspîndit după oxigen, Aproape jumătate din scoarța pămîntului constă din *silice*, SiO_2, *silicați* și *aluminosilicați*. El este elementul reprezentativ pentru regnul mineral. Energia de legătură Si—O mare, față de energiile de legătură Si—Si și Si—H explică de ce în natură se găsesc compuși care conțin legătura Si—O și nu cu legătura Si—Si (tabelul 11.6).

Siliciu brut se obține prin reducerea SiO_2 cu cărbune în cuptoare electrice. În laborator ca agent reducător se folosesc metale active (Mg, Al). Siliciu pur, necesar tehnicii semiconductorilor, se obține prin reducerea $SiCl_4$ cu Zn la temperaturi înalte.

$$SiCl_4 + 2Zn = Si + 2ZnCl_2$$

Siliciu cristalizează în rețeaua diamantului. Ca și diamantul este refractar și extrem de dur, dar datorită unei delocalizări parțiale a legăturii are aspect metalic, cenușiu închis și este semiconductor la temperatura camerei. În condiții normale este inactiv (îl atacă doar fluorul). Prin încălzire reacționează cu substanțe simple manifestînd proprietăți reducătoare (este oxidat de clor, oxigen, azot). Este pasivat de acizi; îl atacă doar amestecul de HF și HNO_3.

$$3\,Si + 4\,HNO_3 + 18\,HF = 3\,H_2SiF_6 + 4\,NO + 8\,H_2O$$

Este atacat de soluțiile hidroxizilor alcalini: $Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2$

Față de unele metale se comportă ca oxidant:

$$2Mg + Si = Mg_2Si$$

Scanned with OKEN Scanner

Hidrurile siliciului. Compușii siliciului cu hidrogenul se numesc *silani*. Formulele lor sînt analoage cu ale alcanilor $Si_n\ H_{2n+2}$, dar spre deosebire de alcani, numărul lor este foarte limitat (se cunosc mai puțin de zece hidruri ale siliciului).

Prin tratarea siliciurii de magneziu cu acid clorhidric diluat în absența aerului se obține monosilanul în amestec cu primele șase hidruri ale siliciului, *disilan*, Si_2H_6, *trisilan*, Si_3H_8, *tetrasilan* Si_4H_{10}, *pentasilan* și *hexasilan*.

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$

Spre deosebire de alcani, silanii sînt mai puțin stabili termic, se aprind spontan. (Legăturile Si—H și Si—Si sînt mai slabe decît legăturile C—H și C—C):

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

În prezența alcaliilor drept catalizatori, silanii hidrolizează.

$$Si_2H_6 + 4H_2O = 2SiO_2 + 7H_2$$

Se mai cunosc *polisilemi* $(SiH_2)_n$ și *polisilini* $(SiH)_n$ compuși macromoleculari care manifestă reacții similare cu silanii.

Halogenurile siliciului. Se cunosc *tetrahalogenurile*, SiX_4, unde $X = F \rightarrow I$. SiF_4 gaz, $SiCl_4$ și $SiBr_4$ lichide, iar SiI_4—solid.

Tetrahalogenurile se obțin prin sinteză directă.

SiF_4 foarte stabilă, nu atacă sticla, nici carbonații anhidri. Cu apa reacționează ușor:

$$SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2\ SiF_6$$

Acidul hexafluorosilicic, H_2SiF_6, se obține introducînd SiF_4 în soluția de HF 40%.

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

Nu este stabil în stare liberă, soluția sa apoasă este un acid de tăria H_2SO_4.

Fluorosilicații metalelor se obțin prin acțiunea HF asupra unui amestec de silice și fluorură a metalului;

$$MF_2 + SiO_2 + 4HF = MSiF_6 + 2H_2O$$

Ionul fluorosilicat $[SiF_6]^{2-}$ este singura combinație a siliciului cu numărul de coordinație șase.

Compușii cu oxigenul. *Dioxidul de siliciu* SiO_2 există, în natură, în trei forme cristaline polimorfe, *cuarțul* (structura hexagonală), *cristobalita* (cubică) și *tridimita* (hexagonală), forme care se transformă foarte greu, una în alta. Fiecare din ele există în două modificații ușor interconvertibile; forma α, stabilă la tempetatură mai joasă și forma β stabilă la temparatura mai înaltă.

Tridimita și cristobalita sînt forme stabile la temperaturi înalte (>1700°C). În natură mai apar numeroase varietăți amorfe de dioxid de siliciu (*calcedonie, agat, onix, opal*).

Dioxidul de siliciu este insolubil în apă și rezistent la acțiunea acizilor și bazelor în soluție. Reactivitatea chimică redusă se datorește structurii macromoleculare. Este atacat doar de HF cu formare de SiF_4. Prin topire cu hidroxizii alcalini, carbonați sau oxizi bazici formează silicați.

$$SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O$$

Dioxidul de siliciu este anhidrida acidului silicic $Si(OH)_4$.

Scanned with OKEN Scanner

Soluțiile diluate de silicați solubili (de Na, K) prin acidulare chiar cu un acid slab (H_2CO_3) separă *acidul ortosilicic*, $Si(OH)_4$, acid foarte slab necunoscut în stare pură. Soluția apoasă de acid silicic trece repede într-o masă gelationasă translucidă datorită condensării moleculelor de acid silicic în acizi polisilicici.

Dacă procesul de acidulare are loc la cald, în final se obține un gel de SiO_2 numit *silicagel*, folosit ca adsorbant.

Silicații sînt compuși naturali formați din Si, O, Al și alte elemente ca: Mg, Fe, Ca, Na, K etc. Nu au culoare caracteristică. Unii sînt transparenți, sau translucizi, duri și greu fuzibili, cu luciu sticlos sau cu aspect pietros. Se presupune că silicații derivă de la acizii polisilicici, acizi de structură necunoscută, deoarece nu se cunosc în stare liberă și nici ionii lor nu există în soluție (silicații sînt greu solubili, iar prin tratare cu acizi se obține $SiO_2\ nH_2O$).

Rețelele silicaților există numai în stare solidă. Prin determinare de spectre de raze *X* s-a putut stabili structura silicaților. S-a arătat că toți silicații pot fi priviți ca săruri formate din cationi și anioni cu observația că anionii pot avea structuri foarte complicate, în majoritatea cazurilor structuri macromoleculare. Aceste structuri rezultă din diferitele posibilități de legare între ele a tetraedrelor SiO_4, care se regăsesc în toți silicații. În gruparea SiO_4 atomul de siliciu hibridizat sp^3 realizează cu oxigenul legături tari, covalente, dirijate către vîrfurile unui tetraedru regulat. Tetraedrele SiO_4 se unesc între ele prin atomi de oxigen comuni sau pot rămîne ca atare. Ca de exemplu, în ortosilicați care conțin în rețea anionul ortosilicat, $[SiO_4]^{4-}$ (*Zircon*, $ZrSiO_4$; *Olivina* $(Mg, Fe)_2SiO_4$ etc.).

Unirea a două tetraedre printr-un vîrf comun generează *anionul pirosilicat*, $[Si_2O_7]^{6-}$ întîlnit în pirosilicați ca de exemplu în *Țortveită*, $Sc_2Si_2O_7$ (fig. 11.2).

Formarea acestuia s-ar explica prin condensarea a două molecule de acid ortosilicic.

Legarea tetraedrelor prin două vîrfuri poate să conducă la structuri ciclice, ca în metasilicați, sau la catene macromoleculare infinite ca în piroxeni.

Metasilicații conțin macroanionul $(SiO_3^{2-})_n$ cu structură ciclică în care *n* este numărul de tetraedre din ciclu. De exemplu, *trimetasilicat* $(SiO_3^{2-})_3$, și *hexametasilicat* $(SiO_3^{2-})_6$ ca în *bentoita* $BaTiSi_3O_9$ și *wolastonita*, $Ca_3Si_3O_9$ respectiv *beril* $Be_3Al_2Si_6O_{18}$.

Catena macromoleculară infinită rezultată prin unirea a *n* tetraedre prin două colțuri ale lor corespunde la formula empirică $(SiO_3^{2-})_n \cdot H_2O$. Acest macroanion se întîlnește în piroxeni: *enstatita*, $MgSiO_3$.

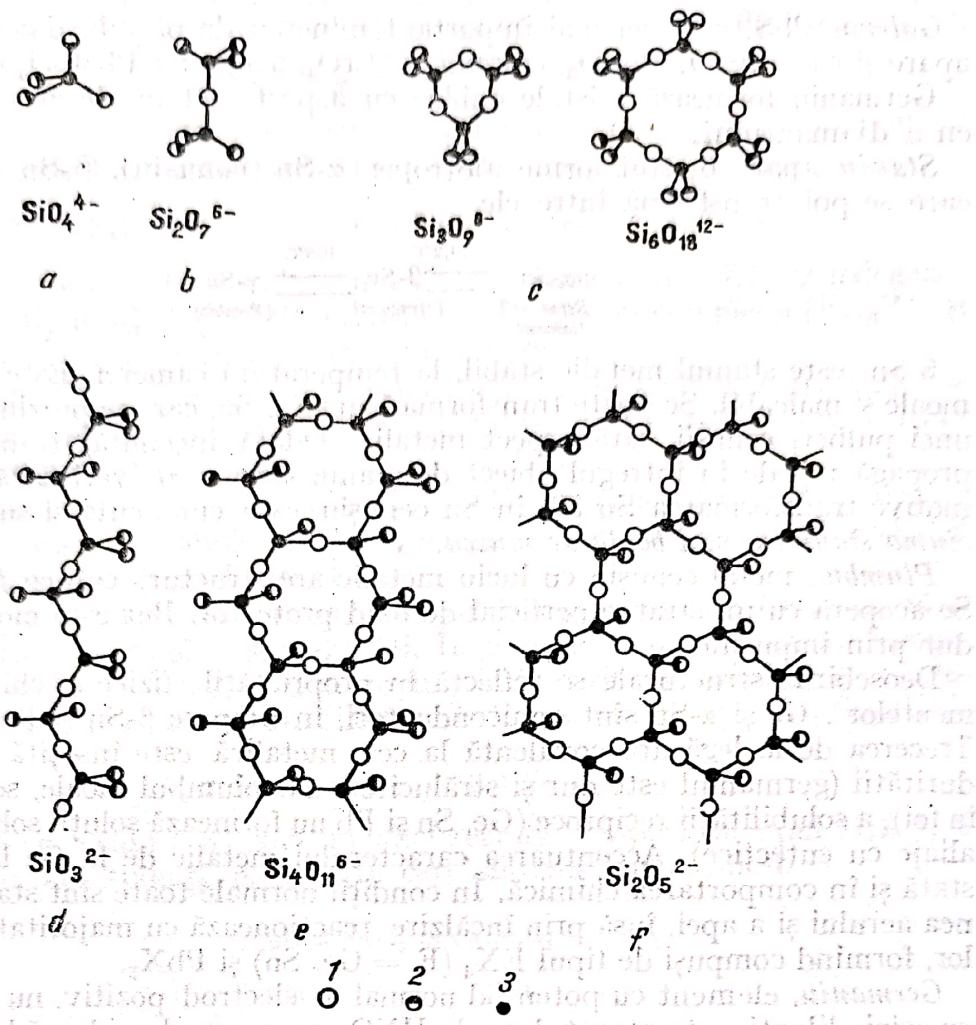
Două asemenea lanțuri se pot lega apoi între ele. În aceste condiții, unele tetraedre SiO_4 au trei vîrfuri compune. Macroanionul rezultat are o structură de catenă dublă, cu ochiuri hexagonale unitatea structurală fiind $[Si_4O_{11}]^{6-}$ întîlnită în *amfiboli*. Întotdeauna acești silicați au și gruparea OH^- sau F^- în ochiurile hexagonale.

Structura macromoleculară a catenei determină o anumită structură macroscopică fibroasă, ca în *azbest*, $Mg_6(OH)_6Si_4O_{11}\ H_2O$ sau în *tremolit* $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2\ (OH)_2$.

Cînd mai multe lanțuri simple se unesc între ele prin tetraedre cu cîte trei colțuri comune cu tetraedre vecine, rezultă un macroanion bidimensional cu forma unor foi sau straturi. Formula unității, care se repetă este $(Si_2O_5^{2-})$. Tetraedrele se pot uni între ele după un model pătratic-octogonal ca în *apofilită*: $KCa_4\ F(Si_2O_5)_4 \cdot 8H_2O$ sau unul hexagonal ca în *talc*: $Mg_3(OH)_2\ (Si_2O_5)_2$.

Lanțurile catenelor duble și straturile sînt legate prin electrovalențe de cationii care se află printre ele și care depind de tipul de anion.

Scanned with OKEN Scanner



11.2. Cele mai importante tipuri de ioni oxosilicați:
a — ortosilicați; *b* — pirosilicați; *c* — metasilicați ciclici; *d* — anioni în lanțuri simple; *e* — anioni în lanțuri duble; *f* — anioni în straturi; *1* — atom de oxigen aparținînd la două tetraedre; *2* — atom de oxigen aparținînd la un tetraedru; *3* — atom de siliciu.

Unirea tetraedrelor prin cei 4 atomi de oxigen conduce la o rețea macromoleculară tridimensională infinită care străbate întreg cristalul (feldespați, zeoliți). Formula unității care se repetă este SiO_2.

Aluminosilicații pot fi priviți ca silicați în care o parte din tetraedrele SiO_4 conțin Al în locul siliciului. Substituția este posibilă pentru că cele două elemente au volume atomice foarte apropiate ($r_{Al} = 1{,}18$ Å, $r_{Si} = 1{,}17$ Å). Substituția parțială a Si^{4+} prin Al^{3+} creează însă un exces de sarcină negativă care este compensată prin intrarea în rețea a unor cationi suplimentari.

De exemplu, anionii $[AlSi_3O_8]^-$ sau $[Al_2Si_2O_8]^{2-}$ sau $[Al_2Si_3O_{10}]^{2-}$ provenind din substituția Si prin Al în silicați cu structuri reticulare $(SiO_2)_n$, ($n = 4, 5$).

11.5.3. SUBGRUPA GERMANIULUI (Ge, Sn, Pb)

Germaniu, element rar, apare în natură numai sub formă de sulfuri: *germanit* (FeS, Cu_2S, GeS_2) și *arghirodit* 4 $Ag_2S \cdot GeS_2$.

Casiterita, SnO_2, este singurul minereu de staniu exploatabil; poate fi considerat ca produsul de hidroliză al zăcămintelor primare de SnS_2 sau al $SnCl_4$ din emanațiile vulcanice.

Scanned with OKEN Scanner

Galena, PbS, este cel mai important minereu de plumb, dar plumbul mai apare și ca *ceruzită*, $PbCO_3$, *crocoită*, $PbCrO_4$, *wulfenită* $PbMoO_4$ etc.

Germaniu formează cristale cubice cu aspect metalic de aceeași structură cu a diamantului.

Staniu apare în trei forme alotrope: α-Sn (cenușiu), β-Sn (alb) și γ-Sn care se pot transforma între ele.

$$\underset{\text{Rețea tip diamant}}{\alpha\text{-Sn}} \underset{}{\overset{t < 13{,}2^\circ C}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Tetragonal}}{\beta\text{-Sn}} \underset{}{\overset{168^\circ C}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(Rombic)}}{\gamma\text{-Sn}}$$

β-Sn este staniul metalic stabil, la temperatura camerei. Este alb-argintiu, moale și maleabil. Se poate transforma lent în α-Sn, care se prezintă sub forma unei pulberi cenușii, fără aspect metalic. Odată începută, transformarea se propagă repede în întregul obiect de staniu care se pulverizează. Din aceste motive transformarea Sn alb în Sn cenușiu este cunoscută și sub numele de *ciuma staniului* sau *boala de muzeu*.

Plumbul, metal cenușiu cu luciu metalic are structură cub cu fețe centrate. Se acoperă cu un strat superficial de oxid protector. Pur este moale și devine dur prin impurificare.

Deosebirile structurale se reflectă în proprietățile fizice și chimice ale elementelor . Ge și α-Sn sînt semiconductori, în timp ce β-Sn și Pb sînt metale. Trecerea de la legătura covalentă la cea metalică este însoțită de pierderea durității (germaniul este dur și strălucitor, dar plumbul moale, se poate trage în foi), a solubilității reciproce (Ge, Sn și Pb nu formează soluții solide, ci numai aliaje cu eutectice). Accentuarea caracterului metalic de la Ge la Pb se constată și în comportarea chimică. În condiții normale toate sînt stabile la acțiunea aerului și a apei, însă prin încălzire reacționează cu majoritatea nemetalelor, formînd compuși de tipul EX_4 (E = Ge, Sn) și PbX_2.

Germaniu, element cu potențial normal de electrod pozitiv, nu reacționează cu acizi diluați, este atacat doar de HNO_3 conc. care-l oxidează la GeO_2nH_2O. Staniul și plumbul au potențiale normale de electrod mici, dar negative, se comportă ca metale. Se dizolvă în acizi diluați cu formare de EX_2 ($X = NO_3^-$, Cl^-). Cu HNO_3 conc. staniu este însă oxidat ca și germaniu, la SnO_2nH_2O în timp ce Pb formează $Pb(NO_3)_2$. Cu HCl conc. se formează cloroacizii complecși solubili.

Sn și Pb prin încălzire reacționează cu soluțiile apoase ale hidroxizilor alcalini, în timp ce Ge este numai atacat.

$$E + 2KOH + 2H_2O = K_2[E(OH)_4] + H_2$$

în prezența unor oxidanți puternici:

$$Ge + 2KOH + 2H_2O_2 = K_2[Ge(OH)_6]$$

Creșterea caracterului metalic în seria Ge<Sn<Pb se reflectă și în compuși. Stabilitatea compușilor binari descrește în serie Ge(IV), Sn(IV) și Pb(IV). Se cunosc oxizii, fluorurile, și clorurile pentru toate cele trei elemente, deși $PbCl_4$ este foarte instabilă:

$$PbCl_4 \rightarrow PbCl_2 + Cl_2$$

Bromurile, EBr_4, *iodurile*, EI_4, *sulfurile*, ES_2, se cunosc doar pentru germaniu și staniu.

Halogenurile EX_4 se obțin direct din elemente: $E + 2X_2 = EX_4$.

Fluorurile EF_4(E = Sn, Pb) sînt compuși cristalini cu punct de topire înalt arătînd un procent mare de legătură ionică.

Scanned with OKEN Scanner

SnX_4(X = Cl, Br, I) și $PbCl_4$ sînt lichide sau solide, cu temperaturi de topire joase explicate prin procentul mare de legătură covalentă, hidrolizează ușor:

$$SnCl_4 + 6H_2O \rightleftharpoons H_2[Sn(OH)_6] + 4HCl$$

Tetrahalogenurile reacționează cu halogenurile metalelor alcaline sau cu hidracizii formînd halogenocomplecși de tipul:

$M^I_2[EX_6]$ X = Cl→I, E = Sn, Pb X = F, E = Ge

De la toate cele trei elemente se cunosc toate halogenurile, EX_2 și halogenocomplecși de tipul $M^I_2EX_4$ și M^IEX_3. În cristale anionii complecși $[EX_4]^{2-}$ și $[EX_3]^-$ au structuri sub formă de lanțuri polimere.

Halogenurile EX_2 au proprietăți reducătoare, care scad în seria GeX_2 → → PbX_2. De exemplu, $GeCl_2$ reacționează spontan cu Cl_2, $SnCl_2$ la temperatura camerei, în timp ce $PbCl_2$ reacționează foarte greu.

Cu hidrogenul formează hidruri de tipul EH_4, *german*, *stanan* și *plumban*, a cărei existență este îndoielnică. De la germaniu se cunosc și Ge_2H_6 și Ge_3H_8. Se obțin prin metode speciale.

Oxizii EO_2, spre deosebire de SiO_2, au rețea tip rutil deși GeO_2 există și într-o modificație de tipul cristobalitului. În timp ce GeO_2 și SnO_2 au temperaturi de topire înalte, PbO_2 se descompune la încălzire. Oxizii EO_2 sînt insolubili în apă, reacționează cu alcaliile formînd compuși de tipul $M^I_2[E(OH)_6]$.

$$EO_2 + 2KOH + 2H_2O = K_2[E(OH)_6]$$

Prin topire cu alcalii sau oxizi metalici rezultă compuși de tipul $M^I_2EO_3$ și $M^I_4EO_4$ (germanați, stanați, plumbați), care sînt însă oxizi micști.

$$2CaO + PbO_2 = Ca_2PbO_4$$

$$PbO + PbO_2 = Pb_3O_4$$

În rețelele lor s-au pus în evidență ionii M^{2+}, E^{4+} și O^{2-} și nu speciile EO_3^{2-} sau EO_4^{4-}.

Ortoplumbatul de plumb (miniul) Pb_3O_4 conține plumbul în stări de oxidare diferite: Pb(II) și Pb(IV).

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

Nu s-au izolat acizii corespunzători (germanic, stanic, plumbic). Încercările de a-i izola au condus la oxizii hidratați EO_2nH_2O sub forma unor precipitate de compoziție diferită.

În starea de oxidare E(II) se cunosc oxizii, EO, pentru Ge și Pb cîte două modificații.

Litarga, PbO galben, produsul de oxidare stabil al plumbului și *masicotul*, PbO roșu, obținut prin deshidratarea $Pb(OH)_2$.

$$Pb(OH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{t\,°C} PbO\ (roșu)$$

Oxizii, EO, și hidroxizii $E(OH)_2$ sînt amfoteri, cu observația că la compușii Ge(II) predomină caracterul acid în timp ce la compușii Pb(II) caracterul bazic.

$$E(OH)_2 + 2HCl = ECl_2 + H_2O$$

$$E(OH)_2 + 2KOH = K_2[E(OH)_4]$$

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc sulfurile ES_2(E = Ge—Sn) dar nu și PbS_2 deoarece ionul Pb^{4+} creează un cîmp atît de puternic în care anionul sulfură S^{2-} nu poate exista. Se obțin prin acțiunea H_2S asupra halogenurilor în soluție acidă.

$$SnCl_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4HCl$$

Fiind acide se dizolvă în alcalii și polisulfură de amoniu formînd tiosăruri solubile (tiogermanați, tiostanați).

$$ES_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2\ ES_3$$

11.6. GRUPA V A DIN SISTEMUL PERIODIC

Grupa V A din sistemul periodic cuprinde elementele: *azot, fosfor, arsen, stibiu* (antimoniu) și *bismut*. Principalele constante fizice ale elementelor sînt redate în tabelul 11.8.

Tabelul 11.8

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa V A

Elementul	N	P	As	Sb	Bi
Configurație electronică	[He] $2s^2\ 2p^3$	[Ne] $3s^2\ 3p^3$	[Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$	[Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$	[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$
$\overline{X}$	3	2,1	2,0	1,82	1,67
$\frac{I(eV)}{I_1}$	14,5	11	10	8,6	7,25
$E^\circ\ M^{3+}/M(V)$			0,25	0,21	0,32
r_{at} (Å)	0,74	1,12	1,22	1,45	1,52
$r_{E^{3-}}$ (Å)	1,71	2,12	2,22	2,45	—
$r_{E^{3+}}$ (Å)	—	—	0,69	0,90	1,20
$r_{E^{5+}}$ (Å)	0,11	0,34	0,47	0,62	0,74
$p \cdot t$ (°C)	—210	44	814	630	271
$p \cdot f$ (°C)	—195	280	610	1640	1560
Clark (%)	10^{-2}	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Atomii acestor elemente au pe stratul electronic exterior 5 electroni, ns^2np^3. De la fosfor apar și orbitalii *d* care rămîn liberi. Existența acestora are implicații importante în chimia elementelor P, As, Sb, Bi față de cea a azotului. Electronegativitatea scade în grupă. Astfel azotul este un nemetal tipic, fosforul mai păstrează caracterul nemetalic. De la arsen apar și forme alotropice cu caracter metalic. Bismutul apare numai metalic.

În condiții standard (0°C și 1 atm), azotul există ca molecule diatomice, N_2, deosebit de stabile, în timp ce modificațiile nemetalice ale fosforului, arse-

Scanned with OKEN Scanner

niului și stibiului există ca molecule tetraatomice, E_4. Stabilitatea acestor molecule scade în seria $P_4 > As_4 > Sb_4$.

Față de elementele puternic electropozitive, elementele grupei, cu excepția Bi (care tinde mai mult să piardă electroni) cîștigă $3e^-$ formînd ionul E^{3-} întîlnit în azoturi, fosfuri, arseniuri, stibiuri.

Din valorile mari ale potențialelor de ionizare, se vede că pierderea electronilor de valență este foarte greu de realizat, ionii E^{5+} nu există, deși stibiul și bismutul au o comportare cationică în compușii: BiF_3, $Bi(NO_3)_3\ 5H_2O$, $Sb_2(SO_4)_3$, $Sb(NO_3)_3$, cît și în oxoionii stibil, SbO^+, și bismutil, BiO^+.

Inerția electronilor $6s^2$ se resimte și la Bi, starea de oxidare trei fiind caracteristică la bismut.

Formarea de legături prin perechi de electroni se realizează prin trei covalențe ca în compușii NH_3, NX_3. Fosforul, arseniul și stibiul au tendința de a utiliza, în combinațiile lor cu oxigenul, și halogenii pe lîngă orbitalii *s* și *p* și orbitalii *d* exteriori vacanți ai stratului de valență obținîndu-se compuși de tipul EX_5, EO_4^{3-} în care elementele manifestă starea de oxidare formală 5+. În grupă stabilitatea stării de oxidare formală 5+ scade de sus în jos.

Azotul este singurul element din grupă capabil să formeze legături multiple $\pi(pp)$ și numai cu elementele din perioada a doua (O, N, C). Exemplu $N = \ddot{N}:$, $-C \equiv N:$. Compușii EX_3 prin dubletul electronic neparticipant se comportă ca niște *baze* Lewis formînd cu molecule acceptatoare de electroni (*acizi* Lewis) compuși de tipul donor-acceptor. Exemplu $R_3\overset{(+)}{N} \text{——} \overset{(-)}{B}X_3$.

Azotul legat tricovalent poate să formeze a patra legătură prin cedarea dubletului electronic neparticipant; numărul de coordinație maxim adoptat fiind 4.

Prin creșterea volumului atomic, numărul maxim de coordinare este 5, de exemplu, în halogenuri EX_5, stibiul și bismutul formează și compuși cu număr de coordinație mai mare: $[Sb(OH)_6]^-$ și $[BiJ_6]^{3-}$.

Caracterul metalic al elementului crește odată cu numărul atomic. Astfel, oxizii N_2O_3, P_2O_3 sînt *oxizi acizi*, As_2O_3 și Sb_2O_3 au *caracter amfoter* în timp ce Bi_2O_3 are *caracter bazic*. De asemenea, intensificarea caracterului metalic în grupă se manifestă și prin hidroliza derivaților halogenați. De exemplu, triclorura de fosfor PCl_3 este total hidrolizată, $AsCl_3$ este parțial hidrolizată (deoarece $As(OH)_3$ care se formează are caracter amfoter), dar hidroliza $SbCl_3$ și a $BiCl_3$ se oprește la o etapă intermediară formînd săruri de stibil, SbO^+, respectiv de bismutil, BiO^+.

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

$$AsCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_3 + 3HCl$$

$$SbCl_3 + HOH \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$

11.6.1. AZOTUL

Azotul este foarte răspîndit în natură. În stare moleculară intră în compoziția aerului în proporție de 78% în volume. A fost semnalat, de asemenea, în atmosfera solară și a planetelor Uranus și Neptun sub formă de NH_3.

Azotul este *constituentul de bază al materiei vii*. Singurele minerale conținînd azot, ce apar sub formă de zăcăminte sînt *Salpetru de Chile*, $NaNO_3$ și *Salpetru de India*, KNO_3.

Scanned with OKEN Scanner

În molecula de azot atomii sînt legați prin triplă legătură, ceea ce conferă moleculei de N_2 o stabilitate deosebită

$$:N \overset{\sigma}{\underset{2\pi}{\equiv}} N:$$

La 3000°C disociază doar 0,1 % din moleculele de azot. Stabilitatea deosebită a moleculei de N_2 se explică prin energia de legătură enorm de mare și distanța interatomică d_{N-N} foarte mică: ($E_{N-N} = -942{,}2$ kJ/mol, $d_{N-N} = 1{,}10$Å).

Datorită stabilității deosebite a moleculei de N_2, azotul este aproape chimic inactiv (reacționează doar cu litiu).

Dacă molecula de azot este activată prin iradiere, descărcări electrice, încălzire sau catalizatori, azotul poate să reacționeaze ca oxidant față de majoritatea elementelor: exemplu: $N_2 + 2B = 2BN$, dar reducător față de fluor și oxigen.

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

Nu se pune problema obținerii azotului. El se separă din aer prin distilarea fracționată a aerului lichid.

În laborator se prepară din descompunerea azotitului de amoniu

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

Azotul se întrebuințează la sinteza amoniacului și ca mediu inert în industria chimică.

Compușii cu hidrogenul. *Amoniacul*, NH_3, este cea mai importantă dintre combinațiile azotului cu hidrogenul. Deoarece se formează ca produs de descompunere a multor substanțe organice care conțin azot, apare și în natură sub formă de săruri de amoniu.

Industrial se obține prin sinteză directă:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3; \qquad \Delta H = -92{,}4 \text{ kJ/mol.}$$

Reacția de formare a amoniacului este reversibilă, exotermă și depinde de presiune, deoarece are loc cu contracție de volum. Conform *principiului lui* Le Chatelier, scăderea temperaturii și creșterea presiunii vor favoriza deplasarea echilibrului în sensul formării amoniacului. Deși echilibrul este favorizat de temperaturi joase, chiar cu cei mai buni catalizatori, sînt necesare temperaturi ridicate pentru a obține o viteză satisfăcătoare a conversiei. Condițiile optime de sinteză sînt: $p = 200$ atm; t°C $= 475-600$ în prezența catalizatorilor de fier cu adaus de Al_2O_3 și K_2O.

În laborator se obține prin deplasare din sărurile lui cu o bază tare.

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3$$

Este un *gaz incolor, sufocant*. Molecula are o structură de piramidă trigonală turtită cu atomul de azot în vîrf. Unghiul $\hat{HNH}$ de 107°,3 nu exclude o structură tetraedrică distorsionată pentru molecula de NH_3, cu atomul de azot hibridizat sp^3. *Molecula* este *polară*. În stare lichidă și solidă moleculele se asociază prin punți de hidrogen. Se autoionizează ca și apa.

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Amoniacul lichid este un foarte bun *dizolvant*. Vaporizarea amoniacului este însoțită de o puternică scădere de temperatură — proprietate importantă pentru întrebuințarea amoniacului în industria frigorifică.

Scanned with OKEN Scanner

Amoniacul în stare de gaz este foarte solubil în apă formînd soluție cu caracter bazic.

Dacă se compară stabilitatea amoniacului cu hidrurile celorlalte elemente din grupă, se constată o descreștere accentuată în ordinea: $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 > BiH_3$, în conformitate cu descreșterea energiilor de legătură (tabelul 11.9).

Tabelul 11.9

Energia de legătură a elementelor din grupa VA ($kJ \cdot mol^{-1}$)

E_A / E_B	$E_A - E_A$	$E_A = E_A$	$E_A \equiv E_A$	H	O	F	Cl
N	159	407	942	389	142	269,26	199
P	209		488	326	358,6	484,6	315,6
As	180			297	309,8	460,9	286,9
Sb	142			260	298,8		
Bi	100			230	288,8		

Datorită dubletului neparticipant, molecula de amoniac are proprietăți donoare accentuate: poate adiționa un ion de hidrogen (H^+) formînd ionul amoniu (NH_4^+).

Bazicitatea hidrurilor EH_3, adică tendința de a lega un proton spre a forma ioni oniu, EH_4^+, descrește în același sens.

În prezență de catalizatori (platină sau platină-rodiu) și prin încălzire (750—800°C), oxidarea amoniacului duce la oxidul de azot:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

Această reacție stă la baza preparării HNO_3 prin oxidarea amoniacului. Amoniacul nu arde în aer, dar arde în oxigen molecular:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

Oxizii și oxoacizii azotului. Azotul formează cu oxigenul următorii oxizi:

Oxidul	Acidul
N_2O Protoxid (oxid de diazot)	$H_2N_2O_2$ Hipoazotos
NO Oxid de azot	
N_2O_3 Trioxid de diazot	HNO_2 Azotos
N_2O_4, $2NO_2$ Dioxid de azot	HNO_2 / HNO_3
N_2O_5 Pentaoxid de diazot	HNO_3 Azotic

Trioxidul și *pentaoxidul* sînt anhidride ale acizilor azotos respectiv azotic; dioxidul este considerat anhidridă mixtă, deoarece cu apa formează acid azotos și azotic; deși puțin solubil în apă, oxidul de diazot este considerat formal anhidrida acidului hipoazotos, deoarece se obține prin încălzirea soluției apoase a acestui acid; oxidul de azot este indiferent față de apă.

Scanned with OKEN Scanner

Dioxidul de azot, (NO_2) se obține prin oxidarea în aer a NO sau prin descompunerea unor azotați:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + {}^1/_2O_2$$

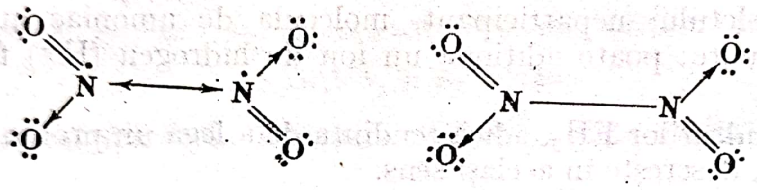
Dioxidul de azot și tetraoxidul de diazot sînt într-un echilibru dependent de temperatură:

$$\underset{\textit{Brun}}{2NO_2} \rightleftharpoons \underset{\textit{Incolor}}{N_2O_4}$$

În faza solidă este prezent numai N_2O_4 sub formă de cristale incolore și diamagnetice. În stare de vapori există numai monomerul NO_2 de culoare brună și paramagnetic.

Molecula NO_2 are un număr impar de electroni care explică paramagnetismul și tendința spre dimerizare.

Prin determinări structurale s-a arătat că distanțele N—O sînt egale și $\widehat{ONO}$ de 134°, ceea ce indică o rezonanță între două structuri mezomere cu electronul impar la azot.



În dimer distanța N—O este mai scurtă decît în monomer, iar distanța N — N anormal de lungă.

Dioxidul de azot este o anhidridă mixtă. Cu apă formează acidul azotos și acidul azotic.

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

$$HNO_2 + NO_2 = HNO_3 + NO$$

Pe această reacție se bazează prepararea industrială a acidului azotic. Dioxidul de azot este un toxic pulmonar.

Acidul azotos se obține prin tratarea sărurilor sale, azotiții, cu un acid tare:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

Este un acid slab, care există numai în soluție apoasă diluată la rece.

Acidul azotos se comportă atît ca un agent reducător, cît și ca agent oxidant. Astfel, față de oxidanți puternici se comportă ca un reducător:

$$2KMnO_4 + 5HNO_2 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

iar față de acidul iodhidric se comportă ca un oxidant.

$$2HNO_2 + 2HI = 2NO + I_2 + 2H_2O$$

Acidul azotic este cel mai important oxoacid al azotului. Se mai numește și acid nitric. Sărurile lui se numesc azotați sau nitrați.

În laborator se obține din azotați și acid sulfuric la 100—150°C. Acidul sulfuric deplasează din azotați, acidul azotic, acid de aceeași tărie, dar mai volatil·

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + Na_2SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Industrial se obține prin oxidarea catalitică a amoniacului.

În stare pură, acidul azotic este un lichid incolor, solubil în apă în orice proporție.

Este un acid tare; în prezența luminii se descompune

$$4HNO_3 \xrightarrow{h\nu} 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

iar acidul se colorează în roșu-brun datorită NO_2 care rămîne dizolvat în acid azotic. Acidul azotic concentrat este un oxidant puternic; oxidează sulful, fosforul, carbonul, compușii organici

$$S + 2HNO_3 = 2NO + H_2SO_4$$

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 5NO + 3H_3PO_4$$

$$3C + 4HNO_3 = 4NO + 3CO_2 + 2H_2O$$

Acidul azotic concentrat atacă majoritatea metalelor, dar pasivează Al, Cr, Fe, deoarece la suprafața metalului se formează un strat de oxid protector.

Azotații sînt stabili în condiții normale, frumos cristalizați și ușor solubili. Prin încălzirea azotaților deasupra punctelor de topire (cîteodată chiar înainte de atingerea acestor temperaturi) are loc o descompunere care depinde de natura cationului. Astfel, azotații metalelor reactive așezate în seria tensiunilor înaintea Mg se transformă în azotiți și eliberează oxigen:

$$NaNO_3 = NaNO_2 + {}^1/_2\, O_2$$

Azotații metalelor mai puțin reactive (cuprinse între Mg și Cu) se descompun cu formare de oxizi:

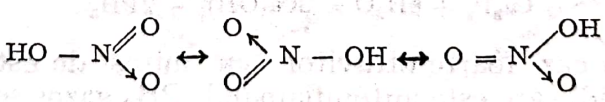
$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + {}^1/_2\, O_2$$

Azotații metalelor foarte puțin reactive (aflate după cupru) se descompun la metal liber:

$$AgNO_3 = Ag + NO_2 + {}^1/_2\, O_2$$

În stare gazoasă, molecula de acid azotic are o structură plană. Ionul azotat, NO_3^- este, de asemenea, plan și perfect simetric.

Deși sarcina formală a azotului, în HNO_3, este 5+, nu există, azot pentacovalent. În acidul azotic și azotați, azotul este tricovalent tetracoordinat. Molecula de HNO_3 poate fi redată ca un hibrid de rezonanță între mai multe stări limită:



Formulele limită însă nu reflectă repartiția reală a electronilor în moleculă, deoarece una dintre distanța N — O ar trebui să fie mai scurtă. Însă în compușii organici cu gruparea NO_2 distanțele N — O sînt identice și egale cu 1,37Å ($d_{N=O} = 1{,}15$ Å). De asemenea, în azotați toate cele trei legături sînt identice ($d_{N-O} = 1{,}22$ Å).

Repartiția reală a electronilor în cele trei legături N—O este uniformă: electronii din ionul NO_3^- nu ocupă locuri fixe într-o anumită legătură dublă N=O, ci sînt delocalizați, adică distribuiți între mai multe legături. Fenomenul se numește *rezonanță* sau *mezomerie*.

Fosforul este un element destul de răspîndit în natură (tabelul 11.8) dar numai sub formă de *combinații oxigenate*, în conformitate cu energia de legătură, E_{P-O}, mare (tabelul 11.9) în special sub formă de *fosfați de calciu*. *Fluoroapatita*, $Ca_5(PO_4)_3F$, este considerat ca principalul mineral de fosfor separat la solidificarea scoarței. Acesta, sub acțiunea lentă a CO_2 și a vaporilor de apă, temperatură și presiune, s-a transformat în *fosforite*, $Ca_3(PO_4)_2$. Astăzi s-a dovedit că fosforitele sînt amestecuri neomogene de *hidroxil-apatit*, $Ca_5(PO_4)_3OH$, și *carbonat-apatit*, $[Ca_5(PO_4)_3]_2\ CO_3 \cdot H_2O$.

Fosforul se găsește și în corpul plantelor și animalelor. Partea minerală din *oasele vertebratelor*, *dinți* și *unghii* conțin fosfor sub formă de *compuși anorganici* (fosfați de calciu), iar *creierul*, *sîngele*, *nervii* sub formă de *compuși organici*.

Atomii de fosfor sînt uniți în molecule diatomice, P_2, tetraatomice, P_4 și poliatomice, P_n. Molecula P_2 are structura asemănătoare cu cea a azotului, dar stabilitate mult mai mică (Se stabilizează la temperaturi mai mari de 1000°C).

Prin condensarea vaporilor de fosfor se obține *fosforul alb*, care în stare solidă și lichidă are molecula tetraatomică. Cei 4 atomi de fosfor ocupă vîrfurile unui tetraedru foarte deformat. Fosforul alb în stare solidă prezintă rețele moleculare cu moleculele P_4 în nodurile rețelei. Fosforul alb are temperatura de topire joasă, este volatil și solubil în sulfură de carbon. Este extrem de reactiv datorită structurii moleculei P_4 foarte deformată și energiei de legătură E_{P-P} mică. Se aprinde spontan în aer, de aceea se păstrează sub apă. Este o *otravă puternică*. Prin încălzire, fosforul alb trece în modificații polimere mai stabile (*fosfor roșu* și *fosfor negru*). Fosforul roșu este insolubil în solvenți organici (CS_2) are reactivitate mai mică și nu este toxic. Fosforul negru are o structură stratificată. Seamănă cu grafitul în ceea ce privește aspectul și conductibilitatea. Este dur, casant, insolubil în sulfură de carbon netoxic.

Obținere. Fosforul se obține prin reducerea fosforitei cu cărbune în prezența nisipului în cuptoare electrice:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

Compușii cu hidrogenul. Fosforul nu se combină direct cu hidrogenul, totuși se cunosc *două hidruri* ale fosforului: *fosfina*, PH_3 și *difosfina* P_2H_4.

Fosfina se obține prin hidroliza unor fosfuri:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

Fosfina este un gaz foarte otrăvitor, cu miros de usturoi. Cînd conține urme de PH_3 lichid, care este autoinflamabil, PH_3 gazos se aprinde spontan în contact cu aerul. Este un agent reducător.

Compușii cu halogenii. Cu halogenii fosforul formează *halogenuri* de tipul PX_3, PX_5, și *oxihalogenuri*, OPX_3.

Se cunosc toate *trihalogenurile*. Se obțin prin arderea incompletă a fosforului în atmosferă de halogen (excepție fluorura).

$$P_4 + 6X_2 \rightarrow 4PX_3$$

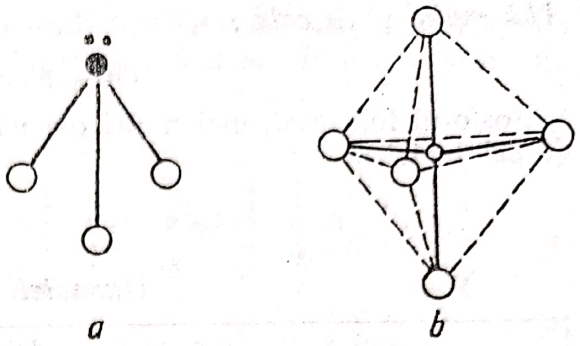
În stare gazoasă, trihalogenurile au structură de piramidă cu atomii de halogen ca bază a triunghiului și cu atomul de fosfor în vîrf. Prin dubletul electronic

Scanned with OKEN Scanner

neparticipant de la atomul de fosfor, trihalogenurile au caracter nesaturat. Reţin halogenul cu formare de pentahalogenuri (fig. 11.3, *a*, *b*).

$$PX_3 + X_2 \rightleftarrows PX_5$$

Moleculele PX_3 au proprietăţi donoare şi se comportă cu *baze* Lewis.



a *b*

11.3. *a* — Structura moleculei PCl_3; *b* — PCl_5.

Pentahalogenurile de fosfor, PX_5, sînt mai puţin stabile (PI_5 nu se cunoaşte). În faza gazoasă molecula PCl_5 are forma de bipiramidă trigonală cu atomul de fosfor hibridizat sp^3d în centru. În stare cristalizată conţine ionii $[PCl_4]^+$ $[PCl_6]^-$ aşezaţi în reţea tip CsCl. Şi PBr_5 în stare cristalizată se comportă ca un compus ionic: $[PBr_4]^+$ $[Br]^-$.

Pentahalogenurile hidrolizează, în funcţie de condiţii, formînd la hidroliză, oxohalogenuri sau acid fosforic, în funcţie de cantitatea de apă:

$$PCl_5 + H_2O = OPCl_3 + 2HCl$$

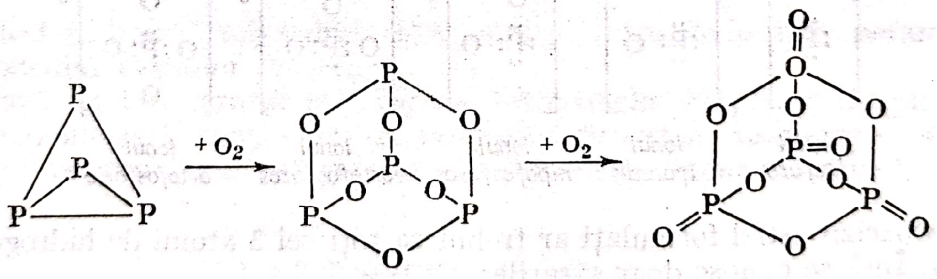
$$PCl_5 + 4H_2O = OP(OH)_3 + 5HCl$$

Oxizii şi oxoacizii fosforului. Fosforul formează cu oxigenul o serie de *oxizi*. Cei mai importanţi sînt *trioxidul* P_2O_3 şi *pentaoxidul* de fosfor, P_2O_5, denumiri vechi. În realitate ambii oxizi apar ca dimeri, P_4O_6, respectiv P_4O_{10}. Sînt anhidride acide.

Trioxidul de difosfor se obţine prin arderea incompletă a fosforului în oxigen.

$$P_4 + 3O_2 = P_4O_6$$

Structura moleculară a P_4O_6 poate fi dedusă formal din aceea a moleculelor P_4 prin intercalarea unui atom de oxigen între legăturile P — P, după cum moleculele P_4O_{10} iau naştere din molecule P_4O_6 prin adăugarea a 4 atomi de oxigen la cei patru atomi de fosfor; structura este de tip urotropinic (hexametilentetramina).



P_4 P_4O_6 P_4O_{10}

P_2O_5 solid apare în mai multe modificaţii. Într-o modificaţie are o reţea cristalină moleculară cu moleculele P_4O_{10} în noduri. Această modificaţie reacţionează foarte viguros cu apă, motiv pentru care se foloseşte la uscarea gazelor.

După cantitatea de apă cu care reacţionează şi condiţiile de lucru, pentaoxidul formează *acid metafosforic* (HPO_3) sau acidul *ortofosforic*, H_3PO_4.

Apă puţină şi la rece:

$$P_4O_{10} + 2H_2O = (HPO_3)_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Apă multă și la cald :

$$P_4O_{10} + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

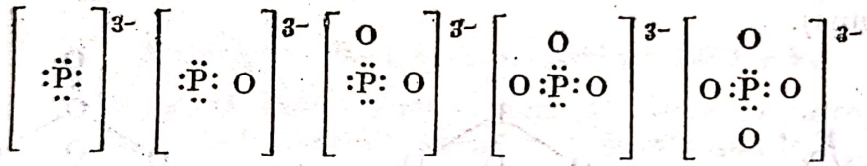
Fosforul formează mai mulți oxoacizi (de la care derivă o serie de fosfați) (tabelul 11.10).

Tabelul 11.10

Oxoacizii fosforului

Clasa	*Acizii*		*Sarea*	
	Tip	*Denumire*	*Tip*	*Denumire*
Ortoacizii, H_3PO_n unde $n = 2, 3, 4$	H_3PO	Ipotetic		
	H_3PO_2	Hipofosforos	MH_2PO_2	Hipofosfiți
	H_3PO_3	Ortofosforos	MH_2PO_3 M_2HPO_3	Ortofosfiți
	H_3PO_4	Ortofosforic	MH_2PO_4 M_2HPO_4 M_3PO_4	Ortofosfați
Diacizii, $H_4P_2O_n$ unde $n = 4, 5, 6, 7$	$H_4P_2O_5$	Pirofosforos		
	$H_4P_2O_7$	Pirofosforic		Pirofosfați
Poliacizii — *Metafosforici* $(HPO_3)_n$, unde $n = 3,4$ Structuri ciclice				Metafosfați
— *Polifosforici liniari* $H_{4+n}P_{2+n}O_{7+3n}$				
— *Polifosforici rețelari* — Izopolifosforici				
— Izometafosforici				

Structura ortoacizilor fosforului. Ortoacizii fosforului se pot descrie ca provenind de la ionul fosfură prin legături dative datorită dubletelor neparticipante ale atomului de fosfor și octetului incomplet al atomului de oxigen.



Ionul fosfură — *Ionul ipotetic* — *Ionul hipofosforos* — *Ionul ortofosforos* — *Ionul ortofosforic*

La ortoacizii astfel formulați ar trebui ca toți cei 3 atomi de hidrogen să fie ionizați. Însă se cunosc doar sărurile:

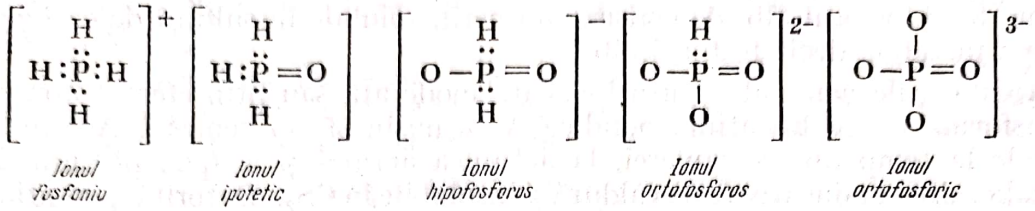
$M^IH_2PO_2$	$M^IH_2PO_3$	$M^IH_2PO_4$	*Fosfat biacid (primar)*
	M_2HPO_3	M_2HPO_4	*Fosfat monoacid (secundar)*
Hipofosfiți	*Ortofosfiți*	M_3PO_4	*Fosfat neutru (terțiar)*

Deci, o astfel de formulare nu explică bazicitatea acizilor și nici proprietățile reducătoare ale fosfiților asemănătoare cu ale fosfinei sugerînd existența unor legături P—H, și care nu apar.

Descriind ortoacizii ca provenind de la ionul fosfoniu prin substituirea hidrogenului cu atomi de oxigen se descriu toți ortoacizii și totodată formularea

Scanned with OKEN Scanner

explică bazicitatea observată experimental (tipurile de săruri existente), și proprietățile reducătoare ale acizilor hipofosforos și ortofosforos, care s-ar datora existenței legăturii P—H.



Ionul fosfoniu *Ionul ipotetic* *Ionul hipofosforus* *Ionul ortofosforos* *Ionul ortofosforic*

Diacizii, ca și poliacizii sînt acizi fosforici condensați rezultați prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe OH. Vor conține legăturile P—O—P.

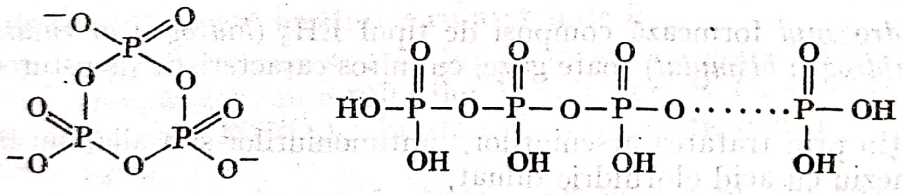
Pentru diacizi, condensarea s-a făcut între două molecule de acid fosforic. De exemplu: obținerea acidului pirofosforic

$$2H_3PO_4 \xrightarrow[-H_2O]{t,\ ^\circ C} H_4P_2O_7$$

În diacizii $H_4P_2O_n (n = 4, 6)$ apare legătura P—P. De exemplu acidul hipodifosforic, $H_4P_2O_6$, conține anionul: $[P_2O_6]^{4-}$.

Poliacizii nu se cunosc liberi. Se cunosc sărurile lor, polifosfații care sînt cei mai răspîndiți și importanți compuși oxigenați ai fosforului. Toți conțin unitatea tetraedrică, PO_4. Tetraedrii PO_4 se pot uni cel mult prin trei vîrfuri (al patrulea oxigen fiind dublu legat).

Metafosfații sînt sărurile acizilor metafosforici. Tetraedrele PO_4 se leagă în lanțuri închise formînd structuri ciclice $(HPO_3)_3$.



La polifosfații liniari, tetraedrele PO_4 se leagă între ele în lanț neramificat prin intermediul atomilor de oxigen.

Polifosfații rețelari rezultă prin legarea tetraedrelor PO_4 între ele prin trei vîrfuri. Izopolifosfații conțin ion de polifosfat cu catene ramificate, iar izometafosfații constau din structuri ciclice ramificate cu catene macromoleculare.

11.6.3. SUBGRUPA ARSENIULUI

În timp ce razele atomice cresc, energiile de ionizare scad în seria *arsen, stibiu* și *bismut* (tabelul 11.8) ceea ce are drept consecință scăderea proprietăților nemetalice și accentuarea caracterului metalic de la As la Bi.

Sînt puțin răspîndite în natură și de obicei sub formă de *sulfuri*: *auripigment*, As_2S_3; *realgar*, As_4S_4; *mispichel*, FeAsS; *stibină*, Sb_2S_3 și *bismutină*, Bi_2S_3.

Se obțin prin prăjirea sulfurilor urmată de reducerea cu cărbune:

$$2E_2S_3 + 9O_2 = 2E_2O_3 + 6SO_2$$

$$2E_2O_3 + 6C = 6\,CO + E_4$$

Arseniul și stibiul apar în modificații alotropice nemetalice și metalice, în timp ce, pentru bismut se cunoaște doar modificația metalică.

Vaporii de arseniu sau stibiu ce conțin molecule tetraatomice, E_4, prin răcire rapidă, condensează în modificațiile nemetalice, As galben, respectiv, Sb galben, izomorfe cu fosforul alb, de consistența cerii, solubile în sulfură de carbon dar și mai instabile decît fosforul alb.

Modificațiile nemetalice prin încălzire moderată sau prin efectul luminii se transformă în modificațiile metalice As cenușiu și Sb cenușiu. Acestea sînt stabile la temperatura camerei, la acțiunea aerului și a apei, prezintă luciu metalic, sînt conducătoare de căldură și insolubile în CS_2. Datorită potențialelor normale de electrod pozitive modificațiile metalice sînt dizolvate numai de acizii oxigenați concentrați cu formare de acid ortoarsenic H_3AsO_4 și acid β-antimonic $HSbO_3$.

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

$$3Sb + 5HNO_3 = 3HSbO_3 + 5NO + H_2O$$

Bismutul este un metal alb, casant, se pulverizează ușor.

Prin încălzire toate devin reactive, ard în aer sau oxigen cu formare de trioxizi, E_2O_3. În stare de pulbere ard în atmosferă de halogen cu formare de halogenură, EX_3. De asemenea, se combină direct cu sulful. În stare de pulbere As și Sb se combină la cald cu multe metale formînd arseniuri, antimoniuri ce conțin specia E^{3-}. Arseniurile și antimoniurile metalelor *s*, M_3E și M_3E_2 sînt ionice în timp ce, compușii corespunzători pentru metalele grele au caracterul unor combinații intermetalice. Datorită caracterului său metalic, bismutul formează cu metalele aliaje cu puncte de topire scăzute (*Metalul lui* W o o d aliaj de Bi, Pb, Sn, Cd topește la 70°C) și nu compuși binari care să conțină specia Bi^{3-}.

Cu hidrogenul formează compuși de tipul EH_3 (*hidrogen arseniat, hidrogen stibiat, hidrogen bismutat*) toate gaze, cu miros caracteristic de usturoi și foarte toxice.

Se obțin prin tratarea arseniurilor, antimoniurilor și a aliajului bismutului cu magneziu cu acid clorhidric diluat,

$$Mg_3E_2 + 6HCl = 2EH_3 + 3MgCl_2$$

sau prin reducere cu hidrogen atomic a oxizilor.

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 2AsH_3 + 6ZnCl_2 + 3H_2O$$

Slăbirea caracterului nemetalic în seria N → Bi se resimte și în comportarea compușilor lor cu hidrogenul EH_3. Energia de legătură E—H și deci stabilitatea lor scade în seria $NH_3 \rightarrow BiH_3$. Hidrogenul bismutat se descompune chiar în momentul formării, AsH_3 și SbH_3 se descompun în elemente printr-o reacție de perete. As respectiv Sb se depune sub forma unei oglinzi negre aderente pe peretele vasului în care se află gazul. Această reacție de descompunere termică se folosește la recunoașterea analitică a arseniului; oglinda de As se dizolvă în soluție de hipoclorit.

$$2As + 5NaClO + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$$

De asemenea, bazicitatea, adică tendința de a lega un proton pentru a forma ioniu oniu $[EH_4]^+$, scade în același sens.

În timp ce ionul amoniu $[NH_4]^+$ este foarte stabil, ionii $[SbH_4]^+$ și $[BiH_4]^+$ nu se cunosc.

Scanned with OKEN Scanner

Cu halogenii formează *trihalogenuri*, EX_3, *pentahalogenuri*, EX_5, *oxihalogenuri*, EOX și *halogenuri complexe* de tipul $M^IE^{III}X_4$ (E = As, Sb, Bi și X = F → I); $M^I_2\ E^{III}X_5$ și $M^I_3\ EX_6$ (E = Sb, Bi, iar X = F, Cl). De asemenea, din soluțiile puternic clorhidrice ale $SbCl_3$ și $BiCl_3$, se separă și complecși de tipul $M^I_3\ E_2\ Cl_9$ care pot fi priviți ca un amestec al complecșilor M^IEX_4 și M_2EX_5.

Trihalogenurile EX_3 (E = As → Bi și X = F → I) sînt compuși covalenți, lichizi sau solizi, cu structuri de piramidă trigonală. Fumegă în aer datorită ușurinței cu care hidrolizează la acizi sau la oxihalogenuri (BiX_3, SbX_3).

$$AsCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Acid orto-arsenios}}{H_3AsO_3} + 3HCl$$

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Clorură de stibil}}{SbOCl} + 2HCl$$

Trihalogenurile, EX_3, au caracter acid; reacționează cu halogenurile metalelor alcaline formînd halogenocomplecși (halogenoarseniat, halogenostibiat)

$$EX_3 + NaX = NaEX_4$$

$$EX_3 + 2NaX = Na_2EX_5$$

Oxihalogenurile EOX sînt insolubile în apă; sînt produșii de hidroliză ai halogenurilor de Bi și Sb.

Se cunoaște numai pentafluorura de arsen, AsF_5, dar de la Sb se cunoaște toată seria de pentahalogenuri. Pentahalogenurile în stare gazoasă au o structură de bipiramidă trigonală datorită hibridizării sp^3d a atomului respectiv SbF_5 însă are o structură de piramidă pătratică, atomul de stibiu fiind hibridizat sp^3d^2.

Din cele șase orbitale hibride una poartă dubletul neparticipant, în timp ce celelalte cinci formează legături σ cu atomii de F.

Oxizii și oxoacizii. Se cunosc *trioxizii* de formula empirică E_2O_3. Se obțin prin arderea elementelor sau a sulfurilor E_2S_3 în aer. Bi_2O_3 se obține și prin calcinarea azotatului, $Bi(NO_3)_3$. În stare de vapori, trioxizii, E_2O_3, au molecule dimere, E_4O_6.

Caracterul acid scade în grupă. As_2O_3, anhidridă acidă cu apa formează acid arsenios. Sb_2O_3 are caracter amfoter, iar Bi_2O_3 caracter net bazic; Bi_2O_3 nu reacționează cu apa sau hidroxizii alcalini

$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$ (Acid arsenios, cunoscut numai în soluție).

$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O$ (Metastibiat de sodiu).

$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O$

Compușii oxohidrogenați, $E(OH)_3$, sînt amfoteri, cu caracter acid predominant la $As(OH)_3$ și bazic la $Sb(OH)_3$. Hidroxidul de bismut $Bi(OH)_3$, este net bazic, confirmînd caracterul metalic al bismutului.

Oxizii, E_2O_3 sau compușii oxihidrogenați, $E(OH)_3$, prin topire cu alcalii formează compuși polimerici de compoziție M^IEO_2 (metaarseniați, metastibiați).

Trioxizii E_2O_3 se pot obține în mai multe modificații cristaline, care apar și în natură ca minerale. De exemplu prin condensarea vaporilor de As_2O_3 sau Sb_2O_3 se formează rețele cubice care conțin molecule As_4O_6, respectiv Sb_4O_6 cu structura asemănătoare cu a P_4O_6. Asemenea cristale se găsesc și în natură (*arsenolit*, respectiv *senarmantita*). Se pot obține și cristale monoclinice (asemănătoare cu cele ale mineralelor claudetit și valentinit).

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc pentaoxizii de arsen As_2O_5 și de stibiu, Sb_2O_5. Nu se obțin la arderea elementului. Se obțin indirect. De exemplu, As_2O_5 se obține prin deshidratarea acidului ortoarsenic H_3AsO_4 (deosebire de P_2O_5).

$$2H_3AsO_4 \xrightarrow{-3H_2O} As_2O_5$$

Are caracter net acid. Cu apă se transformă în acid arsenic.

$$As_2O_5 + H_2O = H_3AsO_4$$

Acizii arseniului sînt asemănători cu cei ai fosforului, dar mai puțin stabili: *acidul arsenios*, H_3AsO_3, *acidul arsenic*, H_3AsO_4, *acidul piroarsenic*, $H_4As_2O_7$, *acizii poliarsenici* și *polimetarsenici*. Se cunosc sărurile lor.

Sb_2O_5 reacționează cu hidroxizii alcalini în soluție sau în topitură formînd stibiați (hidroxoantimoniați):

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6]$$

Încercarea de a obține un acid stibic a condus la un precipitat de compoziție nedefinită $Sb_2O_5\ nH_2O$.

Sulfurile, E_2S_3, se obțin direct prin topirea celor două elemente, sau prin precipitarea compușilor lor solubili cu hidrogen sulfurat în soluție acidă:

$$2Na_3AsO_3 + 3H_2S + 6HCl = As_2S_3 + 6NaCl + 6H_2O$$

În stare de vapori sulfurile E_2S_3 apar ca molecule dimere, E_4S_6, cu structuri asemănătoare cu a P_4O_6.

As_2S_3, galbenă, Sb_2S_3, portocaliu și Bi_2S_3, brună sînt insolubile în apă. Spre deosebire de As_2S_3 sulfurile de stibiu Sb (III) și Bi (III) sînt solubile în acid clorhidric.

$$E_2S_3 + 8HCl = 2HECl_4 + 3H_2S$$

Proprietățile acide scad în seria sulfurilor E_2S_3. Sulfurile de arsen și stibiu au caracter predominant acid. Se dizolvă în sulfuri bazice și hidroxizi alcalini cu formare de tiosăruri solubile. Bi_2S_3 este descompusă de hidroxizi alcalini numai prin topire.

$$E_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3\ E^{III}S_3 \ (\textit{tioarsenit, tioantimonit})$$

$$E_2S_3 + 6NaOH = Na_3EO_3 + Na_3ES_3 + 3H_2O$$

Pentasulfurile E_2S_5 se cunosc numai de la arsen și stibiu; As_2S_5 galbenă și Sb_2S_5 portocaliu, sînt insolubile în apă, dar se dizolvă, datorită caracterului lor acid, în sulfuri bazice și hidroxizi alcalini.

$$E_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3ES_4$$

$$E_2S_5 + 4NOH = Na_2\ HES_4 + Na_2HEO_3S + H_2O$$

Tiosărurile sînt stabile în stare solidă, dar tioacizii se descompun:

$$2HAsS_2 = As_2S_3 + H_2S$$

Slăbirea caracterului nemetalic în seria As→ Bi reiese, de asemenea, în schimbarea stabilității compușilor EX_3 în care elementul, E, are comportare cationică. De exemplu, se cunosc doar unii compuși ai Sb^{3+}; $Sb_2(SO_4)_3$, $Sb(NO_3)_3$; compușii în care bismutul funcționează ca un cation Bi^{3+}, sînt mult mai stabili ($BiCl_3$, $Bi(NO_3)_3$).

Scanned with OKEN Scanner

11.7. GRUPA VI A DIN SISTEMUL PERIODIC

Grupa VI A cuprinde elementele: *oxigen, sulf, seleniu, telur* și elementul radioactiv *poloniu.*

Oxigenul se deosebește de restul grupei atît în stare elementară cît și în compușii cu alte elemente. La 25°C și 1 atm. oxigenul elementar apare ca un gaz cu molecula diatomică, în timp ce, în aceleași condiții, sulful și seleniul sînt corpuri solide cu molecule ciclice octoatomice, a căror stabilitate descreşte de la $S_8 > Se_8$. De asemenea, sulful, seleniul și telurul apar sub forma unor catene poliatomice a căror stabilitate crește în ordinea: S < Se < Te. Formele poliatomice ale seleniului și telurului compuse din catene infinite de atomi, au aspect metalic și se comportă ca semiconductori. Caracterul metalic crește de la sulf la poloniu. La telur și poloniu apar chiar unele proprietăți cationice. Astfel, TeO_2 și PoO_2 au rețele ionice, sînt solubile, iar de la poloniu se cunoaște și $Po(SO_4)_2$.

Configurația electronică și principalele constante fizice ale elementelor din grupa VI *A* sînt redate în tabelul 11.11.

Tabelul 11.11

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa VI A

Elementul	O	S	Se	Te	Po
Configurația electronică	[He] $2s^2$ $2p^4$	[Ne] $3s^2$ $3p^4$	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^4$	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^4$	[Xe] $4f^{15}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^4$
$\overline{X}$	3,5	2,58	2,55	2,0	1,76
Energia de descompunere $E_2 \rightarrow 2E$ (kJ · mol^{-1})	485	423	316	184	—
$r_{E^{2-}}$ (Å)	1,32	1,90	2,02	2,22	2,30
$p \cdot t$ (°C)	−218	119	217	450	254
$p \cdot f$ (°C)	−183	444	685	1390	962
Clark (%)	49,4	$48 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	—

Toate elementele au pe stratul de valență șase electroni, ns^2np^4, dar de la sulf apar și orbitali *d* care rămîn vacanți. Existența orbitalilor *d* are implicații importante în formarea legăturilor chimice și realizarea unor numere de coordinație superioare la sulf, seleniu și telur, față de oxigen.

Configurația de gaz inert se poate realiza:

— prin acceptarea de doi electroni cînd se formează ionul monoatomic E^{2-}, întîlnit în oxizii, sulfurile, selenurile și telururile metalelor s^1 și s^2 și a metalelor tranziționale în stări de oxidare inferioare. În seria oxigen la poloniu caracterul ionic al compușilor care conțin specia E^{2-} slăbește, fiind numai formal analogi oxizilor binari. Chiar sulfurile metalelor s^2 au un pronunțat caracter covalent, datorită deformabilității mari a anionului sulfură S^{2-};

— prin punere în comun de electroni, cu formarea a două legături σ covalente, —E—.

Scanned with OKEN Scanner

Față de fluor și oxigen, sulful, seleniul și telurul formează legături covalente hibride prin participarea orbitalilor *d* funcționînd în stări de oxidare formale E^{4+}, E^{6+} (ca în EF_4, EF_6). Stabilitatea stării de oxidare superioare, E^{6+} este mai mică la sulf și descrește în ordinea S > Se > Te.

Oxigenul formează cu elementele vecine C, N, legături duble ca în dioxidul de carbon, O = C = O, compuse dintr-o legătură σ și o legătură π (*p-p*). Sulful, seleniul și telurul tind însă să formeze legături π (*p-p*). Chiar în anionul sulfat SO_4^{2-}, unde orbitalii *sp* sînt folosiți în formarea legăturilor σ, scurtarea legăturii S—O 1,44 Å față de 1,69 Å sugerează că legătura ar avea un caracter de dublă legătură. Această legătură s-ar realiza prin cedarea unui dublet electronic de la atomii de oxigen la orbitalii vacanți *d* ai atomului de sulf (Se numește *legătură π retrodonoare*). Formarea legăturilor π retrodonoare este mai puțin posibilă la telur (datorită volumului său atomic mare). Telurul funcționează însă cu orbitalii hibrizi sp^3d^2 prin legături σ. Din această cauză numărul de coordinare al telurului față de oxigen crește la șase și aranjarea atomilor de oxigen în jurul telurului devine octaedrică (acidul ortoteluric, H_6TeO_6) în timp ce, la sulf și seleniu este tetraedrică (H_2SO_4, H_2SeO_4).

În ceea ce privește tendința de încatenare (legarea atomilor prin ei înșiși), aceasta este limitată la oxigen (doi atomi în O_2 molecular, superoxid O_2^-, peroxid O_2^{2-} și 3 atomi la ozon O_3 și ozonide O_3^-, dar specii foarte instabile).

Sulful și seleniul au o tendință de încatenare mai mare. Din acest punct de vedere urmează carbonului.

11.7.1. OXIGENUL

Oxigenul este cel mai răspîndit element din natură. În stare *liberă* se găsește în *aerul atmosferic* în proporție de 20,9% în volume și 23% în greutate. *Combinat*, se găsește în *hidrosferă* (89% în greutate) și *litosferă* (mai mult de 1 200 minerale au componentul principal oxigenul: oxizi, silicați, azotați, fosfați, carbonați, sulfați etc.). De asemenea, oxigenul este un *component al organismelor vii*.

Industrial, oxigenul se obține prin *distilarea fracționată a aerului lichid* și prin *electroliza apei acidulată*.

În laborator se obține *din substanțele oxigenate prin descompunerea termică uscată*:

$$KClO_3 = KCl + {}^3/_2\, O_2$$

$$2PbO_2 = 2PbO + O_2$$

$$HgO \rightleftharpoons Hg + {}^1/_2 O_2$$

sau pe cale umedă:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

Oxigenul este un *gaz fără gust, fără miros, mai greu decît aerul*. Puțin solubil în apă. Este *paramagnetic* în orice stare de agregare.

Aproape toate elementele se combină direct cu oxigenul molecular, formînd *oxizi*. Halogenii și unele metale nobile (Au, Pt) nu reacționează direct, dar oxizii lor se obțin indirect. Arderile vii sînt combinările energice cu oxigenul, însoțite de degajări mari de căldură. Arderile lente sau oxidările lente se petrec la temperaturi joase și cu viteză mică.

Ozonul, O_3, este o *formă alotropică a oxigenului*, ce diferă prin numărul de atomi constituenți, stabilitate și reactivitate. Oxigenul este mai stabil, iar

Scanned with OKEN Scanner

ozonul este mai reactiv. Ozonul se găsește *în aer*, în *straturile superioare ale atmosferei* unde are rolul de a *reține radiațiile ultraviolete de lungimi de undă mici* (200—320 mm) *nocive ființelor vii*, să ajungă la suprafața pământului și totodată menține, prin căldura degajată la disocierea sa în oxigen, straturile superioare ale atmosferei la o temperatură relativ ridicată. (Zona tăcerii este zona propagării anormale a sunetelor datorită existenței păturii de ozon).

Formarea ozonului prin scindarea moleculei de O_2, prin iradiere cu lumină ultravioletă, în atomi și combinarea acestora cu molecule nescindate poate fi redat prin reacțiile:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^x$$

$$O_2^x + O_2 \rightarrow O_3 + \cdot O \cdot$$

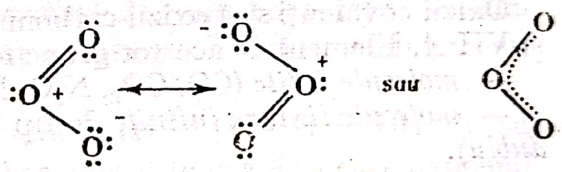
$$\cdot O \cdot + O_2 \rightarrow O_3$$

deci:

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$$

Ozonul fiind o combinație endotermă se descompune în oxigen.

Moleculei de ozon i se atribuie o structură intermediară între mai multe structuri limită, momentul de dipol mic, $\mu = 0{,}49$ D, pledează pentru o moleculă simetrică, legăturile între atomii de oxigen sînt egale, iar unghiul dintre cei trei atomi de oxigen este 116°, 49'.



Oxizii. *Oxizii* sînt combinațiile oxigenului cu elemente. Pot fi oxizi *binari*, A_xO_y și oxizi *ternari* $A_xB_yO_z$.

Oxizii binari se încadrează între *compușii ionici* ai elementelor cele mai electropozitive pînă la oxizii moleculari ai nemetalelor. Între oxizii metalici și oxizii moleculari ai nemetalelor se află oxizii elementelor ce fac trecerea de la metale la nemetale (As, Sb, Se, Te). Oxizii acestor elemente apar ca molecule liniare infinite (SeO_2), sau ca molecule finite (Sb_4O_6, As_4O_6).

În general, în perioadă, *structura oxizilor* se schimbă de la stînga la dreapta, *de la o structură cristalină tipic ionică la o structură moleculară, covalentă*.

De exemplu, în perioada a III-a:

$$\underset{ionic}{Na_2O} \quad MgO \quad Al_2O_3 \quad SiO_2 \quad P_2O_5 \quad SO_3 \quad \underset{covalent}{Cl_2O_7}$$

În grupă, de sus în jos, are loc trecerea de la structura moleculară la cea ionică în ordinea: CO_2, SiO_2, GeO_2, SnO_2, PbO_2.

După comportarea față de apă și după caracterul lor în soluție apoasă, oxizii binari se clasifică în:

— *oxizi bazici*, ce pot fi oxizi *ionici solubili* în apă formînd hidroxizi sau *oxizi ionici greu solubili* (MgO)

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

— *oxizi acizi*, oxizii *covalenți ai nemetalelor sau oxizii elementelor tranziționale în stări de oxidare superioare* (CrO_3, Mn_2O_7) care cu apa *formează acizi*:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

— *oxizi indiferenți* (NO, CO) față de apă, acizi sau baze;

Scanned with OKEN Scanner

— *oxizi amfoteri*, greu solubili în apă. Față de baze se comportă ca acizi, iar față de acizii tari ca o bază.

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 7H_2O = 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Din punct de vedere *structural* și a naturii legăturii, oxizii se clasifică în *oxizi ionici*, *oxizi covalent-ionici* și *oxizi covalenți*.

Oxizii ionici sînt oxizii metalelor alcaline, M_2O, cu o structură tip anti-fluorină și oxizii metalelor s^2 și ai metalelor tranziționale în stări de oxidare inferioare (II) de tipul MO, cu structură tip NaCl.

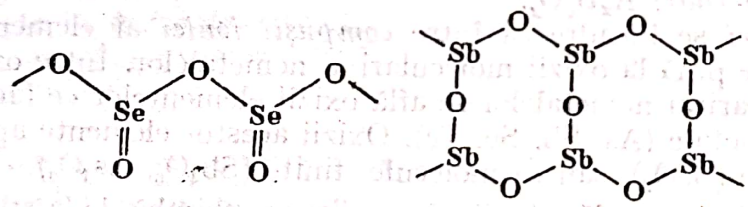
Oxizii ionici conțin, în stare solidă, ionii O^{2-} și cationii metalici (M^{n+}). Prezintă puncte de topire ridicate și se topesc fără descompunere. Reacționează exoterm cu apă cu formare de hidroxizi.

Oxizii covalent-ionici sînt oxizii elementelor din grupa III *A*, IV *A* și oxidul de beriliu de tipul M_2O_3, MO_2 și BeO, insolubili în apă și cu temperaturi de topire ridicate, proprietăți care arată că ionii O^{2-} sînt foarte strîns legați de cationi, ceea ce este echivalent cu a spune că legătura M—O are un pronunțat caracter covalent. Oxizii M_2O_3 adoptă rețea tip α-corindon, iar oxizii MO_2 adoptă rețeaua rutilului sau a fluorinei. Cristalul α-corindon, α-Al_2O_3, este compus dintr-o rețea hexagonală compactă de ioni O^{2-}, cu 2/3 din golurile octaedrice ocupate de ionii Al^{3+}.

Oxizii covalenți sînt oxizii carbonului și ai elementelor din grupa V *A*, VI *A* și VII *A*. Elementele acestor grupe formează oxizi moleculari ca:

— *molecule finite* (CO, CO_2, N_2O, NO, N_2O_3, P_4O_6, A_4O_{10});

— *molecule liniare infinite* de tip SeO_2 (*lanț simplu*) sau de tip Sb_2O_3 (*lanț dublu*).



Oxizii ternari sînt compușii oxigenului cu alte două elemente de tipul $A_xB_yO_z$. Dacă electronegativitatea relativă a celor două elemente este destul de apropiată, oxizii ternari sînt oxizi micști ce pot fi priviți ca un ansamblu de ioni O^{2-}, A^{m+}, B^{n+}. Distrugerea rețelei duce la separarea cationilor A^{m+}, B^{n+} care se vor hidrata. În funcție de dimensiunile cationilor A și B, oxizii micști pot adopta *structuri tip perowskit*, *ilmenit* sau *spinel*.

Oxizii micști de formulă empirică ABO_3 pot adopta structura perowskitei ($CaTiO_3$) cînd dimensiunile celor doi cationi sînt diferite sau a ilmenitei ($FeTiO_3$) (dimensiunile apropiate). În structura perowskitei, cationii mari (Ca^{2+}) ocupă vîrfurile cubului, cationul mic (Ti^{4+}) ocupă centrul cubului, iar anionii ocupă mijlocul fețelor.

Structura ilmenitei se aseamnă cu cea a α-corindonului, hexagonală pentru O^{2-} cu 2/3 din golurile octaedrice ocupate, însă, de două tipuri de cationi, de dimensiuni apropiate (nu este necesar să aibă aceeași sarcină, suma lor să fie șase).

Spinelii sînt minerale cu formula empirică AB_2O_4. Există spineli *normali*, care conțin cationii A^{2+} și B^{3+}, reprezentați prin mineralul spinel, $MgAl_2O_4$ și *spineli inversați* reprezentați prin $NiFe_2O_4$. Toți spinelii au struc-

Scanned with OKEN Scanner

tură cubică cu fețe centrate pentru ionii O^{2-}. Formula spinelilor inversați se redă mai bine: $B(AB)O_4$, de exemplu: Fe(III) Ni(II) Fe(III)O_4. Există și spineli care conțin ionii A^{4+} și B^{2+} și care au toți structură inversată. Exemplu: $Zn^{(II)}\,Ti^{(IV)}$, $Zn^{(II)}\,O_4$.

Dacă electronegativitatea celor două elemente este foarte diferită, oxizii ternari sînt oxosăruri de tipul ABO_n, care conțin în rețea, ionul A și ionul complex BO_n, care poate avea o structură finită sau infinită. Legătura între A și BO_n este esențial ionică. La distrugerea rețelei cristaline ionul BO_n se descompune dacă are o structură infinită și se păstrează dacă are o structură finită. De exemplu: oxosarea de tipul ABO_3 poate conține gruparea finită BO_3, ca în *calcit*, $CaCO_3$, care adoptă structura de tip NaCl (pozițiile Cl^- fiind ocupate de gruparea CO_3^{2-}) sau ca în *wolastonit* $Ca_3(SiO_3)_3$ care conține în rețea anionul ciclic finit $[Si_3O_9]^{6-}$.

Anionul BO_n poate să fie și un macroanion cu structură infinită ca în piroxeni. De exemplu, *enstatita*, $MgSiO_3$ conțin în rețea macroanionul infinit cu structură de lanț simplu $(SiO_3^{2-})_n$.

Cînd unul dintre elemente este hidrogenul, oxidul ternar este un hidroxid, $E(OH)_n$, dacă celălalt element este electropozitiv sau un oxoacid, H_nEO_m, dacă elementul al doilea este puternic electronegativ.

În oxoacid, legătura E—OH este covalentă. Tăria unui acid, adică capacitatea de a ceda un proton depinde de structura sa.

Apa este corpul cel mai răspîndit, acoperind 3/4 din suprafața globului pămîntesc ca: apa mărilor și oceanelor , apa rîurilor, fluviilor și ghețarilor, vaporii de apă din atmosferă.

Molecula de apă are o structură unghiulară ($H - \hat{O} - H = 104{,}5°$) cu unghiul $H\hat{O}H$ mai mare decît 90° cum era de așteptat în cazul în care oxigenul participă la legături prin orbitali atomici puri *p*. Unghiul de 104,5° s-ar putea explica prin repulsii electrostatice între cei doi atomi de hidrogen care sînt apropiați, întrucît volumul atomului de oxigen este mic. La H_2S, H_2Se unghiul H—E—H este 92° respectiv 90° (tabelul 11.12), ceea ce s-ar interpreta prin slă-

Tabelul 11.12

Principalele constante fizice ale hidracizilor H_2E

Constante	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Căldura de formare (kJ/mol)	−289	− 21	+ 79	+142
Energia de legătură E — H (kJ/mol)	438,1	369,7	273,2	242
Lungimea legăturii E—H (Å)	0,96	1,33	1,47	1,69
$H\hat{E}H$	104,5	92,2	91	90
Starea de agregare	Lichid	Gaz	Gaz	Gaz
P·t· (°C)	0	− 85	− 60	−51
P·f· (°C)	100	− 60	− 41	+1,8
Constanta de ionizare, K_1	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$	$0{,}87 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$

Scanned with OKEN Scanner

birea repulsiilor între atomii de hidrogen, volumul crescînd în ordinea S^{2-}, Se^{2-}. Unghiul de 105° apropiat de 109° 28′ nu exclude însă participarea oxigenului la legături printr-o stare de hibridizare sp^3.

Structura unghiulară a moleculelor de apă explică momentul de dipol mare ($\mu = 1{,}84$ D). Apa în condiții obișnuite este un *lichid incolor, inodor, fără gust*. Faptul că apa este lichidă, în timp ce, hidrurile elementelor vecine sînt toate gaze, se explică prin *asocierea moleculelor* de apă *prin punți de hidrogen*.

Se pare că la 4°C predomină diolii ceea ce explică de ce la această temperatură apa are densitatea maximă (volumul cel mai mic).

Prin fierbere, legăturile de hidrogen se desfac, la 100°C aproximativ 96,5% molecule se găsesc neasociate. Chiar și în stare solidă se realizează legături de hidrogen.

Apa reacționează cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase cu formare de *hidroxizi* și cu *metalele grele* cu formare de *oxizi*.

$$Na + H_2O = NaOH + {}^1/_2H_2$$

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

Reacționează *cu halogenii*; cu fluorul formează oxigen ozonizat, în timp ce, cu ceilalți formează hidracidul HX și hipoacidul HXO.

$$H_2O + F_2 = HF + {}^1/_2O_2$$

$$H_2O + X_2 = HX + HXO$$

Reacționează cu oxizii acizi cu formare de *oxoacizi*

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4$$

și *cu anhidride bazice* cu formare *de baze*

$$H_2O + K_2O = 2KOH$$

Datorită polarității moleculei, *apa se adiționează* la un număr de substanțe, *formînd hidrați*. Dacă procesul de hidratare are loc cu scindarea moleculelor de apă, se formează compuși definiți în care apa devine apa de constituție. Îndepărtarea apei duce la distrugerea substanței.

$$Ca + HOH = Ca(OH)_2 \qquad Ca(OH)_2 \xrightarrow{t°C} CaO + H_2O$$

$$SO_3 + HOH = H_2SO_4$$

Dacă apa se leagă ca atare, se obțin *cristalohidrații*, iar apa se numește *apă de hidratare*. Cristalohidrații se obțin prin evaporarea soluțiilor apoase ale sărurilor.

În cristalohidrați apa se leagă diferit.

1) *Apă de coordinare* (de cation). O serie de metale dau săruri cu apa de cristalizare, în care moleculele de apă coordinează în jurul ionului metalic, tendință ce se explică prin polaritatea moleculelor de apă.

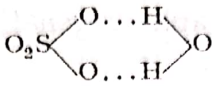
Hexaaquahidrați $[M(H_2O)_6]^{3+}$; M= Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}

Tetraaquahidrați, $[M(H_2O)_4]^{2+}$; M= Cu^{2+}, Cd^{2+}, Be^{2+}

2) *Apa de anion*. În unele săruri apa de cristalizare este legată de anion în special de ionul sulfat, SO_4^{2-}. În sulfatul de cupru pentahidratat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,

Scanned with OKEN Scanner

patru molecule de apă sînt de cation, a cincea fiind apă de anion. $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ $SO_4^{2-} \cdot H_2O$, se consideră că apa se leagă prin punți de hidrogen:



3) Apa reticulară este apa liberă în rețea, „adevărata" apă de cristalizare. În alauni, $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, șase molecule de apă sînt de coordinație $[M[H_2O)_6]^{3+}$ și celelalte șase molecule, înconjoară octaedric M(I), însă la distanțe foarte mari care exclud coordinarea lor. Aceste șase molecule de apă sînt slab legate în rețea, fapt dovedit prin deshidratare, care este foarte ușoară.

4. Apa zeolitică. Zeoliții sînt silicați naturali cu o structură fibroasă, cu o rețea de canale în care pot intra moleculele de apă ce se dispun fără preferință.

Cristalohidrații au tensiune de vapori caracteristică. Deshidratarea cristalohidraților se realizează fie variind temperatura, fie presiunea. Cristalohidrații cei mai stabili la temperaturi joase sînt cei mai bogați în apă.

Dacă tensiunea de vapori a cristalohidraților este mai mare decît tensiunea de vapori din atmosferă, cristalohidrații cedează din apa lor; astfel de substanțe sînt *efluorescente* (Ex: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ pierde apa de cristalizare).

Cînd tensiunea de vapori a cristalohidratului este mai mică decît tensiunea de vapori din atmosferă, substanța absoarbe apa spunem că este *higroscopică*.

Cînd substanța higroscopică continuă să absoarbă apa, încît formează o soluție, ea se numește *delicvescentă*.

Apa oxigenată (peroxidul de dihidrogen) se poate prepara prin tratarea peroxizilor cu acizi în soluție apoasă.

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Apa oxigenată obținută se concentrează prin distilarea fracționată în vid. Soluția de 30% H_2O_2 este cunoscută sub numele de *perhidrol*. Molecula de peroxid de hidrogen este neplanară. Cele două grupe hidroxil legate între ele prin atomi de oxigen se găsesc în două plane care fac între ele un unghi de 93°51'.

Momentul electric al moleculei este mare, $\mu = 2{,}01$ D.

În stare lichidă și solidă prezintă asocieri moleculare prin punți de hidrogen.

H_2O_2 este un *lichid slab albăstrui, mai greu decît apa* ($d = 1{,}448$) ce fierbe la 152,1°C și este *miscibil cu apa* în orice proporție.

Legăturile hidroxil fiind polare, soluțiile apoase, diluate, de H_2O_2 au *caracter acid. Sărurile* peroxidului de hidrogen se numesc *peroxizi*.

Apa oxigenată se descompune: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$.

Procesul este lent dar poate fi accelerat de creșterea temperaturii; lumină, catalizatori (Cu, Co, MnO_2, săruri de Fe(III)).

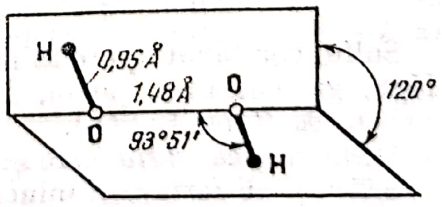
Pentru a se păstra, soluțiilor de peroxid de dihidrogen li se adaugă stabilizatori. Stabilizatorii inhibă reacția de descompunere (acidul fosforic este un exemplu de stabilizator).

Apa oxigenată poate acționa atît ca *oxidant* (față de reducători puternici) cît și ca *reducători* (față de oxidanți mai puternici).

Funcția oxidantă:

$$O_2^{2-} + 2e \rightarrow 2O^{2-}$$

$$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 = I_2 + 2H_2O + K_2SO_4$$



11.4. Structura moleculei H_2O_2.

Funcția reducătoare:

$$O_2^{2-} - 2e \rightarrow O_2$$

În reacțiile de reducere cu apă oxigenată se degajă întotdeauna oxigen molecular.

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Reacția cu sulfatul de titan este folosită la recunoașterea apei oxigenate.

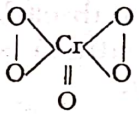
$$Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 = \underset{Galben}{H_2[O_2Ti(SO_4)_2]}$$

Combinațiile peroxidice cuprind o clasă de combinații caracterizată prin prezența *grupării peroxo*, —O—O—, sau electronic

$$[:\ddot{O}-\ddot{O}:]^{2-}$$

Metalele s^1 și s^2 formează peroxizi ionici de tipul M_2O_2, MO_2. Prin tratarea cu acizi diluați sau apă oxigenată unele metale electropozitive (Mg) formează peroxizi cu un caracter intermediar între ionic și covalent.

Există și peroxizi pur covalenți, ca de exemplu, peroxidul de dihidrogen H_2O_2, peroxidul de crom, CrO_5, de structura:



Se cunosc și peroxoacizi și sărurile lor. Toți prin hidroliză conduc la apă oxigenată.

11.7.2. SUBGRUPA SELENIULUI

Elementele *sulf*, *selen*, *telur* sînt nemetale și se cunosc sub numele de elemente *calcogene*, elemente care formează minereuri.

În natură, *sulful* se găsește în regiunile vulcanice, *nativ*, sub formă de depozite de sulf la suprafață sau în adîncime, cît și în *gazele vulcanice* ca H_2S sau SO_2 sau în apele *minerale sulfuroase*, sub formă de *hidrogen sulfurat*, H_2S. Formarea depozitelor de sulf nativ s-a explicat prin oxidarea H_2S care ar proveni din hidroliza sulfurilor aflate aproape de suprafața pămîntului în prezență de CO_2 din atmosferă sau ca rezultat al putrezirii substanțelor animale:

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

Oxidarea H_2S se poate face în aer sub acțiunea sulfobacteriilor:

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

sau în absența aerului sub acțiunea dioxidului de sulf, SO_2

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

Sulful combinat apare în natură sub formă de *sulfuri* greu solubile (cinabru, HgS, galena, PbS, pirita, FeS_2), sau *sulfați* (*gips*, $CaSO_4$, $2H_2O$, *celestina*, $SrSO_4$, *baritina*, $BaSO_4$).

De asemenea, *sulful* este un *element constitutiv al organismelor vii*.

Seleniul nu formează minereuri proprii, iar de la *telur* se cunosc două minerale: *hessita*, Ag_2Te și *silvanita*, $AuAgTe_4$.

Scanned with OKEN Scanner

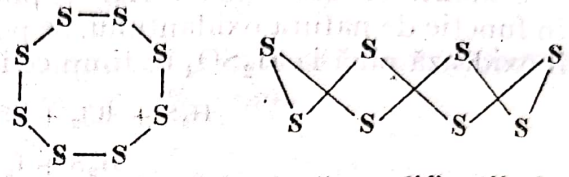
Seleniul și telurul însoțesc minereurile sulfuroase de Pb, Cu, Hg, Ag, Au de unde se și extrag.

Obținerea Se și Te elementar este legată de fabricarea H_2SO_4 prin metoda camerelor de plumb.

Sulful se obține din sulf nativ prin topire și purificare prin distilare.

Spre deosebire de oxigen, în condiții normale de presiune și temperatură, S, Se și Te sînt toate substanțe *solide* diferit *colorate*. De la sulf și seleniu se cunosc mai multe *modificații alotropice*. *Telurul* prezintă, însă, o singură *modificație cu aspect metalic*.

Astfel, *sulful* solid apare în *trei forme cristaline alotropice*, toate avînd structuri ciclice, în care molecula de sulf este formată din 8 atomi de sulf. Forma stabilă sub 95,5 este sulful *rombic* (S_α).



Apare în regiunile vulcanice. Se poate obține prin cristalizarea soluțiilor de sulf în *sulfura de carbon* (CS_2). Între 98°C și 122°C este stabil sulful *monoclinic* (S_β) cu structură ciclică în formă de coroană. Se obține prin cristalizarea sulfului topit. Cele două modificații sînt în raport de *transformare enantiotropă*.

$$S_\alpha \underset{95,5}{\overset{95,5}{\rightleftharpoons}} S_\beta$$

P.t. 112, 5°C 119,2°C

S_γ este altă modificație monoclinică obținută prin cristalizarea sulfului din soluție de polisulfură în etanol.

Sulful topit turnat în apa rece conduce la *sulful plastic* de culoare brună, alcătuit din catene poliatomice, S_n răsucite în spirală. Sulful plastic este insolubil în CS_2.

Prin încălzire, moleculele octoatomice disociază pînă la molecule diatomice puse în evidență în stare de vapori

$$3\ S_8 \rightarrow 4\ S_6 \rightarrow 12\ S_2$$

Seleniul roșu — modificația cristalină alcătuită din molecule ciclice octoatomice — se obține prin cristalizarea soluțiilor de seleniu în CS_2. La evaporarea lentă a soluțiilor separă Se_α (*rombic*), iar la evaporarea rapidă cristalizează *seleniul monoclinic* (Se_β).

Prin reducerea oxoacizilor de seleniu cu SO_2 se obține *seleniul amorf* (ca o pulbere brună). Seleniul *sticlos* analog sulfului plastic este format din macromolecule liniare. *Forma* cea mai *stabilă* este *seleniul cenușiu* sau metalic, semiconductor, format din catene macromoleculare în zigzag, insolubil în CS_2. *Telurul* apare într-o singură modificație cu *aspect metalic*.

Prin încălzire în aer ard cu flacără albastră formînd dioxizi, EO_2. *Sulful și seleniul* se combină direct prin încălzire cu hidrogenul *formînd hidracizi*, H_2E. Cu halogenii se combină ușor. La temperaturi înalte se combină cu nemetalele As, Sb, formînd *sulfuri*. Se combină cu metalele formînd *sulfuri*, *selenuri*, *telururi*.

Sînt atacate de acizii oxigenați concentrați la cald (H_2SO_4, HNO_3).

Compușii cu hidrogenul. Elementele S, Se și Te formează cu hidrogenul compuși de tipul H_2E. Dintre aceștia, numai *hidrogenul sulfurat*, H_2S, se găsește în stare liberă, așa cum s-a arătat, în emanațiile vulcanice și dizolvat

Scanned with OKEN Scanner

în apele sulfuroase. După cum reiese din căldurile de formare (tabelul 11.12) *hidrogenul seleniat* H_2Se, *și telurat*, H_2Te sînt compuși endotermi și nu se așteaptă să apară în stare liberă.

Hidracizii, H_2E, *se obțin direct din elemente*:

$$E + H_2 = H_2E \quad (E = S, Se)$$

sau *din reacția sulfurilor, seleniurilor și telururilor cu* HCl:

$$ME + 2HCl = H_2E + MCl_2$$

Stabilitatea moleculelor H_2E scade în grupă odată cu creșterea lungimii legăturii E—H și descreșterea energiei de legătură E—H.

Stabilitatea moleculelor H_2E explică rolul lor reducător. De exemplu H_2S, în funcție de natura oxidantului, se poate oxida la S sau SO_2 sau H_2SO_4. Clorul îl oxidează pînă la H_2SO_4 în timp ce iodul pînă la sulf.

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

Moleculele H_2E sînt neliniare. Abaterea unghiului de la valoarea așteptată de 90° în cazul H_2O, s-a explicat printr-un efect de repulsie electrostatică. Distanța E—H crescînd în grupă, repulsia dintre cei doi atomi de H este din ce în ce mai mică.

Hidracizii, H_2E, sînt solubili în apă. După cum se vede din constantele lor de ionizare, tăria acizilor crește în grupă.

Sînt acizi bibazici, disociind în două trepte:

$$H_2E \rightleftharpoons HE^- + H^+$$

$$HE^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

Sărurile lor se numesc *sulfuri, selenuri, telururi* (*calcogenuri*). Dintre calcogenuri, cele mai importante sînt sulfurile, sărurile acidului sulfhidric.

Sulfurile *se obțin direct din elemente:*

$$S + M = MS$$

Reducerea sulfaților cu cărbune:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

sau din *reacția hidrogenului sulfurat cu soluțiile sărurilor solubile*:

$$CuCl_2 + H_2S = CuS + 2HCl$$

Sulfurile sînt neutre, M_2S și acide, MHS. Sulfurile acide sînt solubile. Sulfurile neutre ale metalelor s^1 sînt solubile, iar sulfurile metalelor s^2 sînt greu solubile, dar hidrolizabile:

$$CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2S$$

Sulfurile metalelor s^2p^1 se cunosc numai în stare anhidră deoarece hidrolizează ușor:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Metalele grele formează sulfuri greu solubile, care apar și ca minerale (CuS, NiS, CoS, PbS, As_2S_3, Sb_2S_3).

Sulful fiind mai puțin electronegativ decît oxigenul, legătura M—S, din sulfuri, are în general un caracter mai covalent decît legătura M—O. Carac-

Scanned with OKEN Scanner

terul parțial covalent din sulfurile metalelor grele și tranziționale se manifestă în structura sulfurilor, care sînt necompacte.

Soluțiile apoase ale sulfurilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase dizolvă sulful elementar, formînd *polisulfuri*, Na_2Sn unde $n = 2—9$.

$$Na_2S + nS \rightarrow Na_2S_n$$

Polisulfurile sînt colorate de la galben la roșu. Culoarea se închide odată cu creșterea conținutului în sulf.

Compușii cu oxigenul. În *compușii oxigenați*, sulful, seleniul și telurul pot manifesta stările de oxidare formele 2+, 4+, 6+ formînd oxizi de tipul EO (oxid), EO_2 (*dioxid*), EO_3(*trioxid*) și oxoacizi corespunzători:

H_2EO_3(E = S, Se); $H_2Te(OH)_6$; H_2EO_4 (S, Se) și H_6TeO_6.

Dioxizii EO_2. Dioxizii, EO_2, se obțin prin *arderea elementelor în aer, prăjirea calcogenurilor* sau *prin reducerea* H_2SO_4 cu metale. Exemplu:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

$$ZnS + 3/2\ O_2 = ZnO + SO_2$$

$$2FeS_2 + 11/2\ O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2$$

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Dioxizii sînt structural foarte diferiți. Molecula SO_2 este plan trigonală (119,5°), datorită hibridizării sp^2 a atomului de S unul din orbitalul hibrid fiind ocupat, de dubletul neparticipant, în timp ce, SeO_2 și TeO_2 au structuri moleculare neplanare de tip SeO_2, în care elementul E participă hibridizat sp^3.

Structura macromoleculară este explicată de starea de agregare. SeO_2 și TeO_2 sînt compuși solizi, în timp ce, SO_2 este un gaz incolor cu miros înțepător. TeO_2 apare și în altă modificație tip rutil în care Te are numărul de coordinație 6.

Dioxizii sînt anhidride acide. În timp ce SO_2 și SeO_2 sînt solubili în apă, formînd acidul sulfuros, respectiv acidul selenios, TeO_2 este insolubil în apă, dar

$$EO_2 + H_2O \rightarrow H_2EO_3$$

reacționează cu soluțiile alcaline, formînd teluriți:

$$TeO_2 + 2KOH + 2H_2O = K_2\ [Te(OH)_6].$$

Dacă acidul sulfuros, H_2SO_3, se cunoaște doar în soluție, acidul selenios, H_2SeO_3, se poate izola în stare liberă ca un solid alb delicvescent.

Dioxizii, EO_2, au proprietăți reducătoare (prin dubletul electronic neparticipant), dar în funcție de partenerul de reacție pot manifesta și proprietăți oxidante. Proprietatea oxidantă a speciilor EO_2, EO_3^{2-} crește în grupă. Proprietățile oxidante ale SeO_2 și SeO_3^{2-} față de cele ale SO_2 și SO_3^{2-} sînt mai pronunțate decît proprietățile lor reducătoare. Astfel, SeO_2 poate oxida SO_2

$$SO_2 + SeO_2 \rightarrow Se + SO_3$$

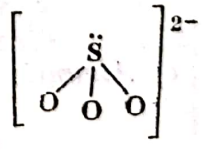
SO_2 poate funcționa ca oxidant față de reducători puternici:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$$

De obicei SO_2 are proprietăți reducătoare accentuate:

$$SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$$

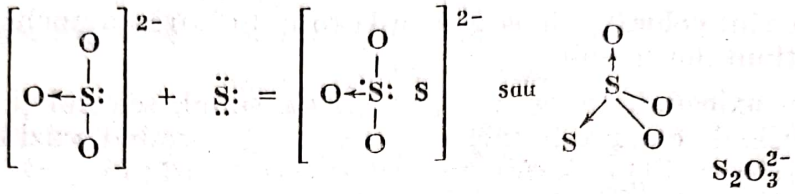
În cristale, ionul sulfit, SO_3^{2-} are o structură piramidală



Scanned with OKEN Scanner

Sulfiții, prin dubletul neparticipant, au proprietăți reducătoare, oxidîndu-se la sulfați foarte ușor. Se păstrează în vase bine închise. Nu se găsesc în natură. Prin fierbere cu sulf elementar trec în tiosulfat, $Na_2S_2O_3$, ce conține ionul tiosulfat, $S_2O_3^{2-}$.

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

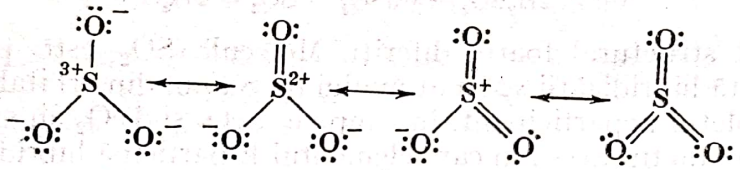


Trioxizii, EO_3. Dintre trioxizi, cel mai important este *trioxidul de sulf,* SO_3. Se obține prin oxidarea catalitică a SO_2 prin procedeul de contact.

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

SO_3 solid apare în trei modificații: α, β, γ, deosebite prin proprietăți cristalografice și fizice.

În stare de vapori, SO_3 are o moleculă plan simetrică cu moment de dipol nul, $\mu = 0$.



Prin condensarea SO_3 se obține modificația γ sub formă de cristale transparente ca ale gheței. Are o structură ciclică, $(SO_3)_3$.

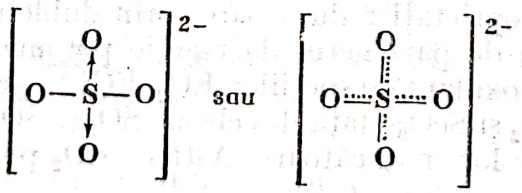
Modificația γ conservată în stare topită trece în modificația β cu o structură polimerică $(SO_3)_n$ în lanț și cu aspect fibros asemănătoare azbestului.

Modificația α are o structură polimerică cu un grad de polimerizare n și mai mare.

SO_3 este *anhidrida acidului sulfuric*

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Acidul sulfuric este un acid *bibazic,* formînd două serii de săruri: *sulfat acid,* M^IHSO_4 și *sulfat neutru,* $M^I_2SO_4$.



Se cunosc trei serii de sulfați izomorfi:

a) Seria vitriolilor sau magnezieni: $MSO_4 \cdot 7H_2O$, unde M = Mg, Cu, Fe, Zn

b) Sulfații dubli de tip schönit

$$M^I_2SO_4\,M^{II}SO_4 (M = Mg, Fe, Cu, Zn)$$

c) Alaunii: $M^I_2SO_4M^{III}_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ sau

$$M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Trioxidul de seleniu, SeO_2 se obține prin reducerea selenaților cu SO_3.

$$K_2SeO_4 + SO_3 = SeO_3 + K_2SO_4$$

Este solid ce apare în două modificații; reacționează energic cu apa:

$$SeO_3 + H_2O = H_2SeO_4$$

TeO_3 apare în două modificații, insolubile în apă, dar care reacționează cu alcaliile:

TeO_3 galben solubil în soluții concentrate de alcalii și TeO_2 cenușiu reacționează cu alcaliile numai în topituri.

Acidul selenic, H_2SeO_4 este asemănător cu H_2SO_4 prin tărie, proprietățile sărurilor sale, dar are *proprietăți oxidante* mai puternice. De exemplu, H_2SeO_4 oxidează și HCl la Cl_2, în timp ce H_2SO_4 oxidează doar HBr și HI.

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$$

Acidul selenic este solid, alb, cristalin; încălzit peste temperatura de topire, se descompune cu eliberare de O_2.

Acidul ortoteluric, H_2TeO_6 este foarte diferit de H_2SO_4 și H_2SeO_4. Moleculele H_6TeO_6 au o structură octaedrică. Aceste unități există și în cristalele de ortotelurat $M^I_6TeO_6$. Este un acid de tărie mijlocie și are *proprietăți oxidante*. Se obține prin topirea TeO_2 cu alcalii în prezența unor oxidanți.

$$3TeO_2 + KClO_3 + 18NaOH = 3Na_6TeO_6 + KCl + 9H_2O$$

H_6TeO_6 este solid, alb cristalin, ușor solubil în apă, atomii de H pot fi total sau parțial substituiți prin metale (Ag_6TeO_6, $Na_2H_4TeO_6$).

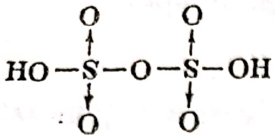
Oxoacizii sulfului. Sulful formează un număr mare de *oxoacizi*. Unii din aceștia nu se cunosc în stare liberă, dar anionii lor se întîlnesc în săruri, alții s-au izolat chiar în stare solidă (tabelul 11.13).

Tabelul 11.13

Oxoacizii sulfului

Clasa	*Acizii*	*Sărurile*
H_2SO_n $n = 2, 3, 4$	H_2SO_2 Sulfoxilic H_2SO_3 Sulfuros H_2SO_4 Sulfuric	Sulfit, M_2SO_3 Sulfat, $M^I_2SO_4$
$H_2S_2O_n$ $n = 3 \rightarrow 7$	$H_2S_2O_3$ Tiosulfuric $H_2S_2O_4$ Ditionos $H_2S_2O_5$ Pirosulfuros $H_2S_2O_6$ Ditionic $H_2S_2O_7$ Pirosulfuric	Tiosulfat, $M^I_2S_2O_3$ Ditionit, $M^I_2S_2O_4$ Pirosulfit, $M_2S_2O_5$ Ditionat, $M_2S_2O_6$ Pirosulfat, $M_2S_2O_7$
$H_2S_{n+2}O_6$ $n=1 \rightarrow 4$	Acizi politionici Ex : $H_2S_4O_6$ Tetrationic $H_2S_5O_6$ Pentationic	Tetrationat, $M_2S_4O_6$ Pentationat, $M_2S_5O_6$
Peroxoacizii	H_2SO_5 Acidul peroxomonosulfuric (*acidul lui Carro*) $H_2S_2O_8$ Acidul peroxodisulfuric	

Dintre acizii $H_2S_2O_n$, numai piroacizii nu conţin legătura S—S cei doi atomi de sulf sînt legaţi printr-un atom de oxigen.



Piroacizii $H_2S_2O_5$ şi $H_2S_2O_7$ se numesc astfel, deoarece se obţin prin condensarea, la cald, a două molecule de sulfit acid respectiv sulfat acid:

$$2MHSO_3 = M_2S_2O_5 + H_2O$$

$$2MHSO_4 = M_2S_2O_7 + H_2O$$

Prin barbotare de H_2S în soluţie apoasă de H_2SO_3 se obţin *acizii politionici*. Nu se cunosc în stare liberă.

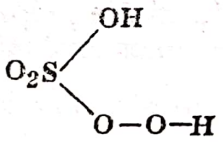
Peracizii se cunosc şi în stare pură cristalizaţi. Sînt agenţi puternici de oxidare datorită grupării peroxo, O_2^{2-}.

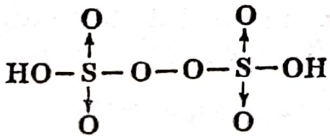
$H_2S_2O_8$ se obţine prin electroliza soluţiilor concentrate de H_2SO_4. *Acidul lui* Carro se obţine prin hidroliza acidului peroxodisulfuric:

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$$

Cei doi peracizi diferă prin reacţia lor cu KI.

H_2SO_5 eliberează iodul din KI lent, pe cînd $H_2S_2O_8$ rapid.





$$H_2SO_5 + 2\,KI = K_2SO_4 + I_2 + H_2O$$

11.8. GRUPA VII A DIN SISTEMUL PERIODIC

Elementele *fluor, clor, brom, iod* şi elementul radioactiv *astatin* alcătuiesc grupa VII *A* a sistemului periodic, cunoscută şi sub numele de *grupa halogenilor* (generatori de sare), deoarece formează, mai ales cu metalele s^1 şi s^2 combinaţii cu caracter salin.

În stratul de valenţă, atomii acestor elemente au şapte electroni ns^2np^5, însă stratul penultim este diferit. Fluorul are 2 electroni, clorul 8, iar ceilalţi cîte 18 electroni. Această deosebire se va reflecta în comportarea chimică a elementelor, în ciuda faptului că alcătuiesc o grupă foarte omogenă. Sînt *nemetale tipice* totuşi *iodul*, halogenul cu electronegativitatea relativă cea mai mică, în condiţii normale, *prezintă unele proprietăţi metalice* (solid, cu luciu metalic, semiconductor).

Configuraţia electronică şi principalele constante fizice sînt date în tabelul 11.14.

Datorită configuraţiei electronice a stratului de valenţă, tendinţa cea mai accentuată a halogenilor, pentru a-şi realiza configuraţia de gaz inert, este de a forma o electrovalenţă, tendinţă manifestată în special faţă de metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase, elemente cu potenţiale de electrod mari negative şi deci donoare de electroni, explicînd astfel apariţia lor sub formă de halogenuri.

$$X + e^- \rightarrow X^-$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11.14

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa VII A

Elementul	F	Cl	Br	I	At
Configurația electronică	[He] $2s^2$ $2p^5$	[Ne] $3s^2$ $3p^5$	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^5$	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^5$	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2 6p^5$
$\overline{X}$	4,10	3,16	2,74	2,5	1,96
$E°$(V) $X_2/2X^-$	+ 2,85	+ 1,36	+ 1,07	+ 0,536	
I_1 (eV)	17,43	13,01	11,84	10,45	9,5
Energia de hidratare (kcal)	511	373	339	301	
Energia de disociere (kJ/mol)	151	243	199	110	
A (eV)	− 4,03	− 3,74	− 3,66	− 3,30	
r_{cov}(Å)	0,71	0,99	1,14	1,33	
r_{E^-}(Å)	1,31	1,81	1,96	2,22	
r_{E-E}(Å)	1,42	1,99	2,28	2,67	
$p \cdot t$ (°C)	−223	−103	− 7,2	+113	411
$p \cdot f$ (°C)	−188	− 35	58,8	184	299
Clark (%)	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	

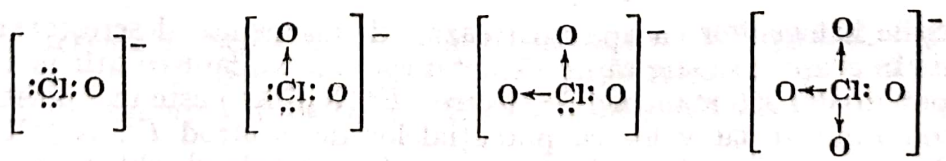
Procesul este puternic exoterm.

Avînd un electron p cu spinul neîmperecheat, atomul de halogen, formează maximum o covalență σ cu el însuşi sau cu elemente cu electronegativități apropiate:

$$\mathbb{X} + \mathbb{X} = \mathbb{X}_2$$

$$\mathrm{H} + \mathbb{X} = \mathrm{H}\mathbb{X}$$

În plus, clorul, bromul şi iodul, față de elementele mai electronegative decît ele (fluorul şi oxigenul) mai formează şi legături coordinative. În acest caz, halogenul prezintă stări de oxidare pozitive formale: (1+, 3+, 5+, 7+) bromul face excepție neprezentînd starea de oxidare formală 7+. De exemplu, atomul de clor în acizii oxigenați realizează față de oxigen pînă la trei legături coordinative, funcționînd în stările de oxidare formale 1+, 3+, 5+, 7+.



$HClO$ — *Acidul hipocloros*; $HClO_2$ — *Acidul cloros*; $HClO_3$ — *Acidul cloric*; $HClO_4$ — *Acidul percloric*

Scanned with OKEN Scanner

Fiind extrem de reactivi, *halogenii nu pot exista în stare liberă în natură*. Dintre toţi, fluorul este cel mai reactiv. Reactivitatea scade în grupă. Reactivitatea deosebită a fluorului s-a atribuit legăturii F—F slabe cît şi faptului că este cel mai electronegativ element. Energia de legătură F—F mică s-a explicat prin repulsia mult mai mare dintre electronii neparticipanţi ai atomului de fluor faţă de ceilalţi halogeni. Creşterea energiei de legătură Cl—Cl se explică prin stabilizarea moleculei de clor, Cl_2, prin legături π (dp) realizate prin întrepătrunderea unui orbital d vacant de la unul din atomi cu orbitalul p ocupat al celuilalt atom. La brom şi iod, energia de legătură scade faţă de clor, pentru că volumul atomic creşte în grupă, ceea ce limitează posibilitatea formării legăturii π. Creşte în schimb tendinţa spre hibridizarea cu participarea orbitalilor d, explicînd numărul de coordinaţie mare (5, 6, 7) ale iodului de exemplu faţă de fluor şi oxigen: IF_5, IF_7 şi H_5IO_6.

Scăderea reactivităţii în ordinea F > Cl > Br > I explică proprietatea unui halogen de a scoate pe ceilalţi care îi urmează, din combinaţiile lor. De exemplu, fluorul scoate pe toţi ceilalţi halogeni, clorul scoate bromul şi iodul, iar bromul numai iodul.

$$F_2 + 2KX = 2KF + X_2 \text{ unde } X = Cl, Br, I.$$

În oxoacizi, însă, datorită tendinţei mai mari a halogenilor mai grei de a forma legături covalente, fluorul şi clorul sînt scoşi de către brom şi iod:

$$I_2 + 2HClO_3 = 2HIO_3 + Cl_2$$

După cum reiese din tabelul 11.14 *electronegativitatea scade în grupă*. În strînsă legătură cu această proprietate se explică stabilitatea mai mică a iodurilor şi faptul că în natură se găsesc fluoruri, cloruri şi bromuri şi nu ioduri. Iodul se găseşte sub formă de iodaţi, $NaIO_3$, alături de azotatul de sodiu sau legat organic. Fluorurile, clorurile şi bromurile se găsesc ca depozite saline sau dizolvate în apa mărilor şi oceanelor. Cu toată reactivitatea mare, clorul apare totuşi în stare liberă, în urme, în emanaţiile vulcanice.

Caracterul puternic electronegativ conferă halogenilor *proprietăţi oxidante*. După cum se vede din potenţialele de electrod standard, *puterea oxidantă descreşte în grupă*. Scăderea caracterului oxidant în grupă este bine ilustrat de interacţia halogenilor cu hidrogenul. Astfel, fluorul reacţionează cu hidrogenul exploziv, la întuneric şi la — 252°C. Clorul numai prin excitare cu lumină sau încălzire, bromul şi iodul prin încălzire şi în prezenţă de catalizatori. Deoarece temperatura la care hidrogenul şi iodul reacţionează este aşa de mare, o parte considerabilă din acidul iodhidric format se descompune:

$$X_2 + H_2 = 2HX$$

$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Pe măsură ce caracterul oxidant scade *în grupă*, apare şi *se intensifică caracterul reducător*. Astfel, iodul reduce chiar acidul azotic concentrat la oxid de azot:

$$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

Reacţiile halogenilor cu apa ilustrează, de asemenea, descreşterea puterii oxidante în grupă ; se ştie că un nemetal este un oxidant cu atît mai puternic cu cît potenţialul său standard de electrod $E°$ ($X_2/2X^-$) este mai pozitiv.

În conformitate cu valoarea potenţialelor de electrod $E°$, $X_2/2X^-$ *fluorul molecular* este un *agent oxidant* extrem de puternic şi eliberează oxigenul molecular din apă.

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția iodului cu apa este deplasată spre stînga, deoarece oxigenul eliberat poate oxida acidul iodhidric la iod elementar.

$$2I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HI + O_2$$

Bromul și iodul sînt agenți de oxidare mai slabi datorită afinității lor pentru electroni mai mici și energiei de hidratare mai mici, deoarece se știe că valoarea potențialului de electrod $E°$, $X_2/2X^-$ depinde de căldura de disociere (energia necesară pentru a rupe molecula în atomi), afinitatea pentru electroni și de energia de hidratare (energia eliberată la hidratarea ionului).

La clor și brom oxidarea apei la oxigen este termodinamic posibilă, dar reacția are o așa de mare energie de activare încît conduce la hidracidul și hipoacidul respectiv.

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HX + HOX$$

Această reacție depinde de pH. În mediu alcalin este favorizată formarea halogenurii MX și a hiposării (hipoclorit, MClO, respectiv hipobromit, MBrO).

Cu creșterea masei atomice a halogenilor, *starea de agregare variază* de la *gaz* (F_2, Cl_2), *lichid* (Br_2) la *solid* (I_2), iar temperaturile *de topire* și de *fierbere*, precum și *densitatea cresc*. Descreșterea volatilității la elementele grupei este cauzată de creșterea forțelor van der Waals între molecule. *Culoarea halogenilor se închide* de la *galben deschis* (F_2), *galben-verzui* (Cl_2), *brun* (Br_2) la *roșu-violet* (I_2).

La temperatura camerei, toți halogenii au *molecule diatomice*, X_2. Avînd molecule nepolare, halogenii sînt mai solubili în solvenți organici: cloroform, benzen, eter.

Halogenii reacționează cu *majoritatea metalelor și nemetalelor*, dar reactivitatea lor față de acestea scade în grupă: De exemplu, fluorul nu atacă la rece doar cuprul și nichelul și aliajele lor, datorită formării unui strat protector de fluorură, dar la cald atacă chiar aurul și platina. De asemenea atacă și sticla.

Clorul nu se combină direct cu oxigenul, azotul, carbonul și indiul, deși combinațiile lor se cunosc.

Bromul și în special iodul reacționează cu metalele și nemetalele, dar mult mai încet.

În combinațiile lor cu nemetalele, halogenii sînt legați covalent, iar în combinațiile cu metalele de obicei ionic. *Fluorul* este *toxic și coroziv*, *clorul* este *iritant* al aparatului respirator.

Hidracizi. *Halogenii se combină direct cu hidrogenul formînd hidracizi*, HX, compuși deosebit de reactivi. Dintre aceștia numai acidul clorhidric, HCl, se găsește liber în emanațiile vulcanice, de asemenea, în sucul gastric.

$$X_2 + H_2 \rightarrow 2HX$$

Se mai pot obține și din sărurile lor prin tratare cu un acid tare mai puțin volatil:

$$2MX + H_2SO_4 = 2HX + M^I_2SO_4$$

Metoda aceasta se poate aplica pentru prepararea HF și HCl, dar nu și pentru HBr sau HI datorită proprietăților reducătoare, care cresc în seria HF → HI. De exemplu, HBr reduce H_2SO_4 la SO_2, dar HI îl reduce chiar la H_2S.

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + 2H_2O + SO_2$$

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Hidracizii halcgenilor sînt gaze incolore. În stare gazoasă legătura H—X este covalent polară, dar în soluție apoasă (hidracizii HX sînt extrem de solubili) are loc ionizarea totală, comportîndu-se ca electroliți tari; excepție face HF, care are grad de disociere mult mai mic. Dintre hidracizi, HF prezintă și alte anomalii ale constantelor fizice față de ceilalți hidracizi HX datorită asocierii moleculare prin punți de hidrogen.

$$HX + H_2O = H_3O^+ + X^-$$

În seria HF, HCl, HBr, HI, stabilitatea moleculei scade după cum ne arată energiile de legătură H—X (kJ/mol): HF(565); HCl(431); HBr(364); HI(297), dar *aciditatea crește* în acest sens. Creșterea acidității de la HF la HI este cauzată de descreșterea tăriei legăturii H—X. *Sărurile* lor se numesc *halogenuri.*

Halogenuri. *Halogenurile* sînt combinațiile halogenilor cu elemente de tipul EX_n. Halogenurile sînt singurii compuși ai halogenilor care apar și în natură sub formă de depozite saline, sau dizolvate în apa mărilor și oceanelor.

În funcție de natura elementului E, *halogenurile* pot fi compuși cu *caracter predominant ionic* pînă la halogenuri cu *caracter predominant covalent.*

Elementele s^1 (excepție Li) și s^2 (excepție Be), metalele tranziționale *d* în stare de oxidare inferioare, lantanoidele și unele actinoide formează halogenuri ionice, cristaline, cu rețele tridimensionale și temperaturi de topire și fierbere înalte, buni conducători de căldură și electricitate în topitură și în soluție. Majoritatea halogenurilor ionice sînt solubile în apă:

$$EX_n + mH_2O = E(H_2O)_m^{n+} + nX^-$$

dar se cunosc și halogenuri ionice greu solubile în apă: AgX, CuX.

Halogenurile covalente sînt compuși volatili, neconducători de căldură și electricitate și care de obicei au rețele moleculare. Elementele grupelor IV *A* — VI *A* formează halogenuri covalente. Acestea se prezintă în stare gazoasă sau lichidă, au temperaturi de topire scăzute (tabelul 11.15) și hidrolizează ușor.

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl$$

$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl$$

Tabelul 11.15

Temperaturile de topire ale cîtorva halogenuri (°C)

$LiCl(614)$ $NaCl(800)$ $KCl(770)$	$BeCl_2(405)$ $MgCl_2(714)$ $CaCl_2(782)$	$BCl_3(-107)$ $AlCl_3(193)$ $ScCl_3(939)$	$CCl_4(-23)$ $SiCl_4(-70)$ $TiCl_3(-30)$

Pentru metalele cu stări de oxidare diferite, *halogenurile în stări de oxidare inferioare sînt predominant ionice,* în timp ce halogenurile *în stări de oxidare superioare* sînt *predominant covalente.* De exemplu:

$PbCl_2$ (*ionic*) $PbCl_4$ (*covalent*)

UF_4(*ionic*) UCl_6 (*covalent*)

Determinarea caracterului unei halogenuri este influențat și de mărimea și polarizabilitatea anionului halogenură : AlF_3 compus ionic; $AlCl_3$ un solid cu rețea stratificată; $AlBr_3$ și AlI_3 sînt compuși covalenți, sub formă dimeră în toate stările de agregare.

Unele halogenuri prezintă proprietăți caracteristice halogenurilor ionice cît și celor covalente: $FeCl_3$ este volatilă, solubilă în solvenți organici, dimeră în

Scanned with OKEN Scanner

stare de vapori și ușor hidrolizată, dar cu toate aceste proprietăți, în topitură conduce curentul electric.

Halogenurile pot fi *anhidre sau hidratate*. De obicei, halogenurile hidratate au proprietăți diferite de formele anhidre. De exemplu, AlF_3 anhidră este insolubilă, dar forma hidratată $AlF_3\,3{,}5\cdot H_2O$ produsă în mediu apos este solubilă în apă. Aceasta datorită moleculelor de apă care hidratează cationul reducînd energia de rețea și facilitînd solubilizarea.

Oxizii și oxoacizii halogenilor. Halogenii formează următorii oxizi și oxoacizi mai importanți:

Oxizi	*Oxoacizi*
F_2O, F_2O_2 Cl_2O, Cl_2O_2, ClO_2, ClO_3, Cl_2O_7 Br_2O, BrO_2 I_2O_4, I_2O_5, I_2O_7	$HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ $HBrO$, $HBrO_3$ HIO, HIO_3, HIO_4, H_5IO_6

Oxidul de difluor, F_2O, nu reacționează cu apa rece, dar descompune vaporii de apă formînd HF și oxigen.

$$F_2O + H_2O = 2HF + O_2$$

Oxidul de diclor sau *monoxidul de clor* și *oxidul de dibrom* sînt anhidrele acide ale hipoacizilor respectivi; acidul hipocloros și hipobromos.

$$X_2O + H_2O = 2HXO$$

Hipoacizii, HXO, se cunosc numai în soluție. Sînt toți instabili, dar stabilitatea descrește în grupă. Scăderea stabilității este corelată cu intensificarea caracterului oxidant de la HClO la HIO. Acidul hipoiodos fiind mai instabil, este un oxidant mai puternic decît acidul hipocloros.

Sînt acizi slabi, HClO este însă un acid mai tare decît HIO (tăria scade în grupă).

Prin concentrarea soluțiilor, se descompun:

$$HClO \xrightarrow[\text{concentrare}]{t^\circ C} HCl + O$$

dar cea mai mare parte disproporționează:

$$3HClO \rightarrow 2HCl + HClO_3$$

Sărurile lor se numesc *hipocloriți*, *hipobromiți*, *hipoiodiți*: aceștia fiind foarte instabili, se cunosc numai în soluție. Soluțiile mai concentrate disproporționează în clorură și clorați:

$$3MClO \xrightarrow{t^\circ C} 2MCl + MClO_3$$

Dioxizii XO_2 sînt considerați anhidride mixte ale acizilor HXO_2 și HXO_3, deoarece, de exemplu, dioxidul de clor, ClO_2, în soluțiile alcaline formează un amestec de clorit, $MClO_2$ și clorat, $MClO_3$.

$$2ClO_2 + H_2O = \underset{\textit{Acid cloros}}{HClO_2} + \underset{\textit{Acid cloric}}{HClO_3}$$

Acizii HXO_3 (cloric, bromic și iodic) se obțin prin disproporționarea hipoacizilor. Sărurile lor (clorați, bromați, iodați) au caracter oxidant numai în topitură sau prin acidulare.

Scanned with OKEN Scanner

În seria $HClO_3 \rightarrow HIO_3$ *scade tăria acidului, scade caracterul oxidant, creşte stabilitatea,* ceea ce explică apariţia iodaţilor în zăcămintele de salpetru de Chile.

Cloraţii metalelor alcaline sînt solubili în apă. La încălzire disproporţionează în clorură şi perclorat:

$$4KClO_3 \xrightarrow{t°C} KCl + 3KClO_4$$

Heptaoxidul de diclor, Cl_2O_7 este anhidrida acidului percloric, $HClO_4$, cunoscut şi în stare liberă.

Heptaoxidul de diiod are patru produşi de hidratare dintre care cei mai importanţi sînt HIO_4 (acidul metaperiodic) şi H_5IO_6 (acidul ortoperiodic)

$$I_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HIO_4$$

$$I_2O_7 + 5H_2O \rightarrow 2H_5IO_6$$

În stare solidă, acidul ortoperiodic se scrie: $HIO_4 \cdot 2H_2O$.

Acidul percloric, $HClO_4$ este mai stabil şi un acid mai tare decît HIO_4 dar acesta are caracter oxidant mai puternic decît $HClO_4$. Sărurile lor se numesc *perclorati* şi *metaperiodaţi.*

Dacă se compară acizii HXO, HXO_2, HXO_3 şi HXO_4 se constată că stabilitatea şi tăria acizilor cresc de la HXO la HXO_4; proprietăţile oxidante slăbesc, însă, în această serie. Astfel, acidul percloric, $HClO_4$ este un oxidant mai slab decît cel hipocloros, HClO însă mai stabil şi un acid mai tare.

11.9. ELEMENTELE TRANZIŢIONALE

Se numesc *elemente tranziţionale* elementele care, în atomii sau ionii lor prezintă orbitalii *d* sau *f* în curs de completare. Ele aparţin grupelor III B—X*B*, I *B* şi II *B*. Definiţia exclude elementele zinc, cadmiu şi mercur, care au orbitalii *d* total ocupaţi, totuşi aceste elemente printr-o serie de proprietăţi şi în special prin capacitatea lor de a forma combinaţii complexe se aseamănă cu elementele tranziţionale.

Elementele tranziţionale *d* formează patru *serii* de cîte 10 elemente; primele trei complete, a patra incompletă (3 elemente). Astfel, în perioada a patra apare seria 3*d*, care începe cu elementul *scandiu* şi se termină cu elementul *zinc*, în perioadele 5, 6, 7 apar seriile: 4*d*, 5*d*, 6*d*; seria 4*d* cuprinde elementele *între ytriu* şi *cadmiu*, seria 5*d* cuprinde elementele *între lantan, hafniu* şi *mercur* seria 6*d*, incompletă, cuprinde doar elementele actiniu kurceatowiul şi haniu. Configuraţia electronică a elementelor tranziţionale *d* poate fi redată prin formula $(n-1)\ d^{1-10}\ ns^2$ unde $n = 4, 5, 6, 7$.

Elementele tranziţionale *f* formează *două serii* fiecare de cîte 14 elemente: lantanoidele, elementele 4*f* din perioada a şasea $(4f^{1-14}\ 5d^16s^2)$ şi actinoidele, elementele 5*f* din perioada a şaptea $(5f^{1-14}6d^17s^2)$. Configuraţia electronică a unui element tranziţional *f* poate fi redată: $(n-2)f^{1-14}\ (n-1)\ d^1ns^2$, unde $n = 6,7$.

Elementele tranziţionale sînt metale tipice, prezentînd *luciu metalic, opacitate, conductibilitate electrică* şi *termică* mare, dar sînt mai *dure* decît metalele din grupele A şi au *temperaturi de topire* şi *fierbere mai înalte.* Formează *aliaje* între ele şi cu metalele *s* şi *sp* . Deşi unele elemente tranziţionale sînt

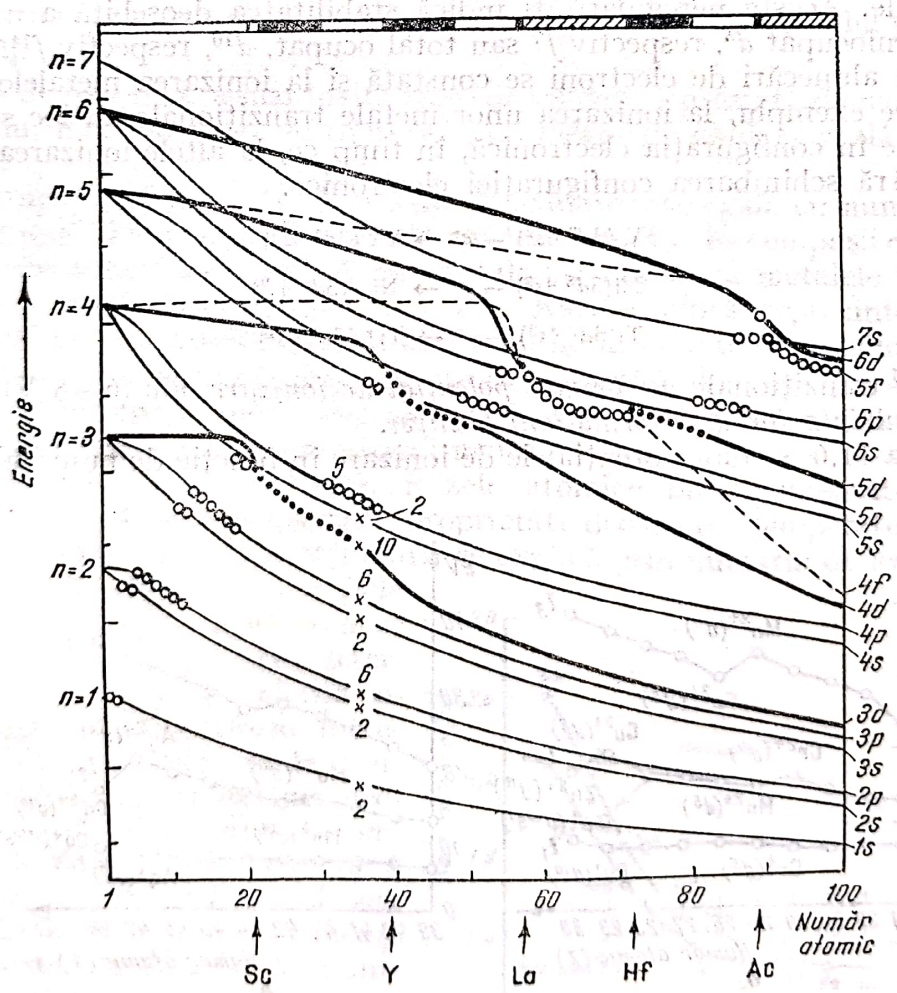
Scanned with OKEN Scanner

„nobile", majoritatea sînt suficient de electropozitive pentru a se dizolva în acizi minerali.

Elementele tranziționale au și proprietăți caracteristice ca: *proprietăți magnetice*, dimensiunile atomilor și ionilor cuprinse între anumite limite, variabilitatea stărilor de oxidare, formarea de *ioni colorați*, potențiale de ionizare mici și tendința de a forma *combinații complexe*.

Se știe că, configurația electronică a unui atom poate fi construită din cea a precedentului prin adăugarea unui proton și un număr corespunzător de neutroni în nucleu și un electron, electronul distinctiv, în învelișul electronic. Introducerea unui electron într-un orbital modifică energia tuturor orbitalilor, atomul adoptînd configurația electronică în care energia în ansamblu este minimă. Cînd crește numărul atomic, interacțiunea nucleului cu electronii se schimbă, ceea ce aduce o variație a energiei orbitalilor, anume energiile orbitalilor scad odată cu creșterea numărului atomic.

Figura 11.5 care arată variația energiei orbitalilor în funcție de numărul atomic, Z, explică apariția seriilor tranziționale. Astfel, pînă la numărul atomic 18, succesiunea orbitalilor și succesiunea energiei acestora este aceeași, orbitalii ocupîndu-se în ordinea numărului cuantic principal n. La potasiu ($Z = 19$) se ocupă orbitalul $4s$ și nu $3d$, care urma, deoarece orbitalul $4s$ este mai sărac în energie decît orbitalul $3d$. La calciu ($Z = 20$) se completează orbitalul $4s$



11.5. Variația energiei orbitalilor atomici în funcție de numărul atomic Z:
——— orbitali s și p; ▬▬▬ orbital d; ---------- orbitali f.

și la scandiu ($Z = 21$) se stabilizează cei 5 orbitali $3d$, care încep să se ocupe cu maximum 10 electroni, conform principiilor cunoscute. Apare prima serie tranzițională d(Sc — Zn). După completarea orbitalilor $3d$ se ocupă cu electroni orbitalii $4p$ și apoi $5s$. De la elementul ytriu ($Z = 39$), prin stabilizarea orbitalilor $4d$ se formează a doua serie tranzițională (Y — Cd). Pentru elementele care urmează, electronul distinctiv intră în orbitalii $5p$ și $6s$. La elementul lantan ($Z = 57$) electronul distinctiv intră în orbitalul $5d$, dar de la elementul următor ceriu ($Z = 58$) electronul distinctiv intră în cei 7 orbitali $4f$ deoarece aceștia devin mai stabili decît $5d$. Se obține prima serie tranzițională $4f$ (Ce—Lu). Electronul distinctiv pentru elementul hafniu ($Z = 72$) intră în orbitalul $5d$, care din nou se stabilizează. Se continuă seria a treia tranzițională, care se încheie cu mercurul. În mod analog se formează și celelalte serii tranziționale ($6d$ și $5f$).

Totuși experimental, prin metode spectroscopice s-au constatat unele neregularități în succesiunea ocupării cu electroni a orbitalilor d și f. Astfel, configurația electronică a cromului, și cuprului este $3d^5\ 4s^1$ și respectiv $3d^{10}\ 4s^1$ în loc de $3d^4\ 4s^2$ respectiv $3d^9\ 4s^2$, ceea ce sugerează că în afară de adăugarea electronului distinctiv la stratul electronic al elementului precedent, are loc o alunecare a electronului din orbitalul $4\ s$ într-un orbital $3d$, realizînd configurațiile $3d^5\ 4s^1$ (orbitalii d semiocupați), respectiv $3d^{10}\ 4s^1$ (orbitali d total ocupați).

Aceleași neregularități se întîlnesc și la seriile $4d$, $5d$ și la unele lantanoide și actinoide. Aceste neregularități indică stabilitatea deosebită a unui strat d sau f semiocupat d^5, respectiv f^7 sau total ocupat, d^{10}, respectiv f^{14}.

Aceleași alunecări de electroni se constată și la ionizarea metalelor tranziționale. De exemplu, la ionizarea unor metale tranziționale au loc schimbări importante în configurația electronică, în timp ce, la altele ionizarea decurge normal, fără schimbarea configurației electronice.

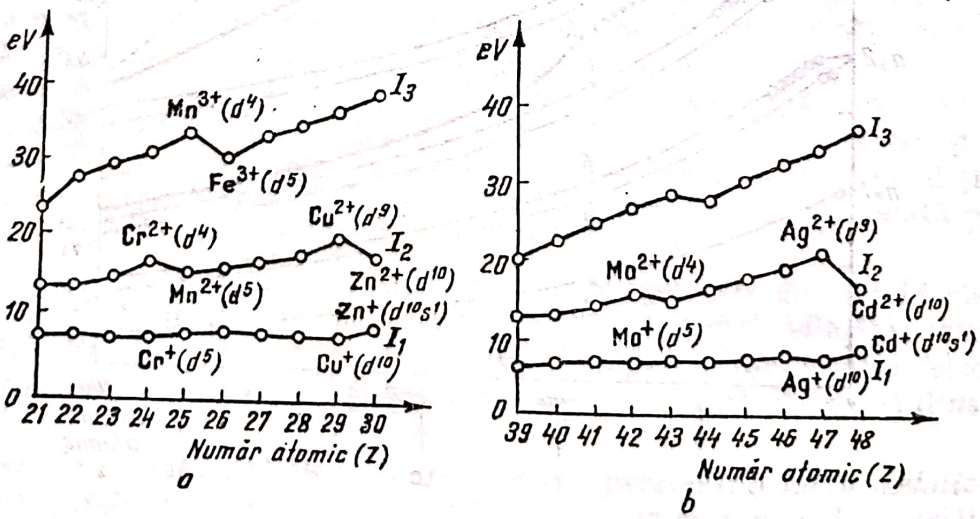
$$V\ (3d^3\ 4s^2) - e^- \rightarrow V^+\ (3d^4\ 4s^0)$$

$$Ni(3d^8\ 4s^2) - e^- \rightarrow Ni^+\ (3d^9\ 4s^0)$$

$$Ti(3d^2\ 4s^2) - e^- \rightarrow Ti^+\ (3d^2\ 4s^1)$$

Metalele tranziționale *au primul potențial de ionizare mic* (6—8 V), ceea ce explică *ușurința lor de a forma ioni pozitivi.*

În figura 11.6 se dau potențialele de ionizare în funcție de numărul atomic.



11.6. Variația primelor trei potențiale de ionizare în funcție de numărul atomic: *a* — la elementele din prima serie tranzițională; *b* — la elementele din a doua serie tranzițională;

Scanned with OKEN Scanner

Se remarcă stabilitatea configurațiilor electronice, la ionii cu orbitalii *d* semiocupați și total ocupați. Procesele în care se formează ioni cu configurație electronică d^5 și d^{10} sînt favorizate energetic și corespund unor energii de ionizare mai mici Fe^{3+}, Mn^{2+} (d^5) ...,Cu^+, Ag^+(d^{10}), decît ale elementelor vecine. Procesele în care se distruge o configurație d^5, respectiv d^{10}, sînt nefavorabile însă din punct de vedere energetic. Valorile mari ale potențialelor de ionizare ale Cr^{2+}, Mn^{2+}(d^4) se explică în mod similar. Pentru a forma aceste stări de oxidare trebuie distrusă o configurație stabilă (d^5)

$$Cr^+ (d^5) - e^- \rightarrow Cr^{2+} (d^4)$$

O caracteristică a metalelor tranziționale este variabilitatea stărilor de oxidare, care diferă printr-o unitate. Starea de oxidare maximă față de fluor crește în perioadă de la grupa III *B* pînă la IX *B* fiind egală cu numărul grupei și apoi scade de la grupa I *B* la II *B*. În grupele VIII *B* — X *B* starea de oxidare crește cu numărul atomic. Exemplu : NiF_2, PdF_4, PtF_6.

În seriile tranziționale 4*d*, 5*d*, stările superioare de oxidare sînt mai stabile decît în prima serie.

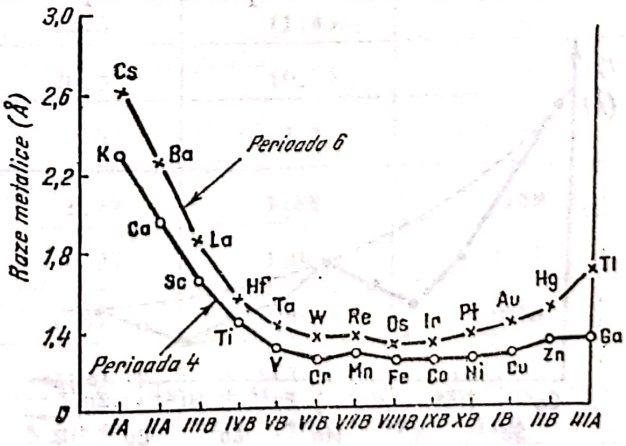
Ionii în stare de oxidare inferioară manifestă caracter metalic specific, iar în starea de oxidare superioară formează oxoanioni, tioanioni și compuși cu halogeni cu predominant caracter covalent. De exemplu, MnO compus ionic cu caracter bazic, în timp ce Mn_2O_7 este anhidrida acidă a acidului permanganic $HMnO_4$.

Față de oxigen, cea mai înaltă stare de oxidare o prezintă elementele ruteniu și osmiu, formînd oxizi de tipul MO_4 cu starea de oxidare egală cu numărul grupei.

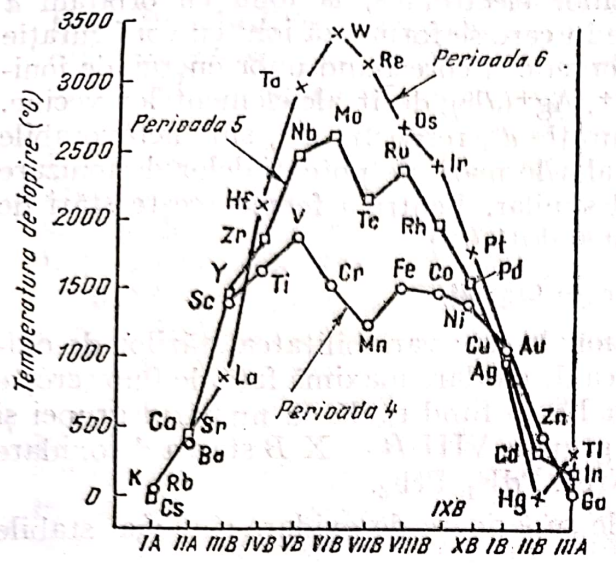
În grupele III *B* — VII *B*, starea de oxidare este egală cu numărul grupei, iar în grupele IX *B* — X *B* starea de oxidare este 4+ în compușii de tipul MO_2.

Prin determinări de raze *X* pe cristale s-a arătat că metalele tranziționale au raze atomice cuprinse între 1 — 3 Å. Raza atomică reprezintă jumătatea distanței dintre centrele atomilor care se ating în cristalele metalice (fig. 11.7).

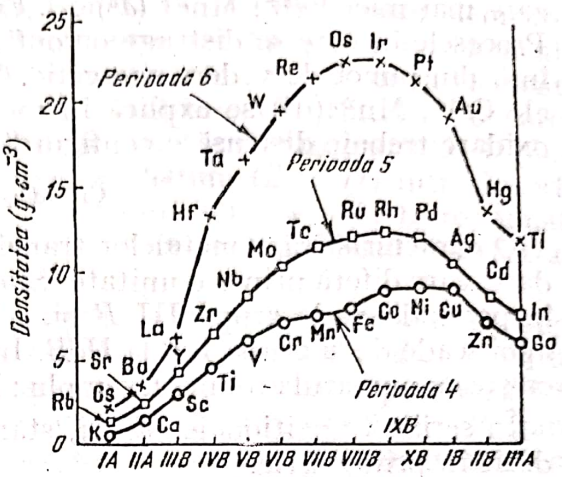
În grupă, raza atomică crește de exemplu: Cu(1,28Å); Ag(1,44 Å) și Au(1,44 Å), iar în perioadă, razele atomilor metalelor de la extremitățile curbei prezintă valorile cele mai mari. Atomii metalelor din grupele V *B* — VIII *B* au razele atomice cele mai mici. Razele atomice mici prezentate de aceste elemente, ca de fapt și celelalte proprietăți deosebite (temperaturi de topire înalte, durități mari, densități mari) se explică prin numărul de legături metalice care le realizează metalele din această grupă. După cum se știe, legătura metalică este determinată de electronii de valență comuni care aparțin uniform întregului cristal. La elementele tranziționale participă la legături electronii *s* și *d*. Elementele crom, molibden și wolfram, care au 5 electroni *d* vor realiza cel mai mare număr de legături metalice și din această cauză au razele atomice mici, densități mari și temperaturile de topire cele mai înalte. Metalele tranziționale din grupa I *B* și II *B* formează puține



11.7. Variația razelor metalice din perioadele 4 și 6 în funcție de numărul grupei.



11.8. Variația temperaturilor de topire la elementele din perioadele 4,5 și 6 în funcție de numărul grupei.



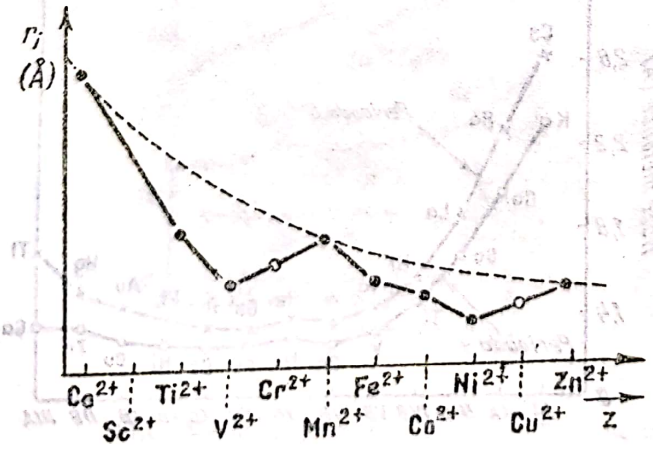
11.9. Variația densității elementelor din perioadele 4,5 și 6 în funcție de numărul grupei.

legături metalice, întrucît orbitalii *d* sînt complet ocupați cu electroni și prin urmare nu participă la legături decît cu electroni *s*. În consecință, aceste metale au raze atomice mai mari și temperaturi de topire mai scăzute.

Razele atomice ale elementelor 4*d* și 5*d* diferă foarte puțin datorită contracției lantanoidelor.

Variația razelor ionice relative ale ionilor divalenți ai elementelor 3*d* în înconjurare octaedrică este dată în figura 11.10. Curba punctată unește valorile razelor ionice ale ionilor Ca^{2+}, Mn^{2+} și Zn^{2+}, ioni cu configurație d^0, d^5, d^{10}. În aceste configurații, distribuția electronilor *d* în jurul ionului metalic central este sferică, pentru că toți orbitalii *d* sînt fie neocupați, fie egal ocupați. Razele ionice sînt mai mici decît cele așteptate (linia teoretică punctată). Datorită ecranării mici a electronilor *d* constatăm o contracție a razei. (Pe măsură ce sarcina nucleară crește, electronii *d* sînt din ce în ce mai mult atrași spre nucleu, ceea ce ar avea ca efect scăderea razei ionice).

Majoritatea metalelor tranziționale *d* sînt paramagnetice deoarece au în orbitalii *d*, electroni cu spinul neîmperecheat. La metalele tranziționale proprietățile magnetice se datoresc doar contribuției de spin, contribuția orbitală fiind neglijabilă.



11.10. Variația razei ionice relative a ionilor primei serii de tranziție (— — —curba teoretică).

Culoarea ionilor tranziționali se datorește electronilor necuplați din orbitalii *d*. Ionii cu configurație d^0, d^{10} sînt incolori (Ti^{4+}, Zn^{2+}). Dar culoarea depinde și de natura moleculelor sau ionilor înconjurători. De exemplu, ionul Co^{2+} este albastru în mediu anhidru și roz în mediu apos datorită formării speciei $[Co(H_2O)_4]^{2+}$.

O proprietate deosebită a metalelor tranziționale este aceea de

a forma combinații complexe cu molecule neutre anorganice sau organice sau ioni anorganici.

Metalele tranziționale formează cu hidrogenul, borul, azotul și carbonul *compuși interstițiali*, adică compuși în care atomii mici ai nemetalelor ocupă golurile tetraedrice sau octaedrice din rețeaua metalică. *Hidrurile, borurile, azoturile* și *carburile metalelor tranziționale au caractere metalice*: opacitate, luciu metalic, conductibilitate electrică și termică, sînt dure, prezintă inerție chimică și proprietăți de înaltă refractaritate.

	TaC	TaN	TaB_2
P.t.°C	3800	3090	3000
Duritate	9—10	8	8

11.9.1. GRUPA III B DIN SISTEMUL PERIODIC

Grupa III B cuprinde elementele *scandiu, itriu, lantan, actiniu, lantanoide* și *actinoide*. Aceste elemente sînt numite și *pămînturi rare*, deoarece oxizii lor, M_2O_3, s-au numit pămînturi rare spre a le deosebi de Al_2O_3, numit pămînt obișnuit. Ele apar de obicei împreună. Numai scandiu s-a găsit și în unele minereuri fără să fie prezente și celelalte pămînturi rare.

Actiniul este un element *radioactiv*, care se găsește în cantități extrem de mici alături de uraniu. Se aseamănă foarte mult cu lantanul, este însă mai bazic decît acesta. Primii compuși ai actiniului s-au obținut după 1950.

Scandiu, itriu și *lantanul* se găsesc în natură mai ales sub formă de *silicați* și *fosfați* alături de lantanoide. *Thorveitita*, $(Y, Sc)_2 Si_2O_7$ conține circa 37% Sc_2O_3 cît și unele lantanoide.

Configurația electronică și principalele constante fizice ale elementelor Sc, Y și La sînt date în tabelul 11.16.

Tabelul 11.16

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa III B

Element		Sc	Y	La	Ac
Configurație electronică		[Ar] $3d^1\,4s^2$	[Kr] $4d^1 5s^2$	[Xe] $5d^1\,6s^2$	[Rn] $6d^1 7s^2$
$\overline{X}$		1,3	1,3	1,1	1,1
I (eV)	I_1	6,56	6,83	5,61	—
	I_2	12,80	12,3	11,43	—
	I_3	24,75	20,5	19,75	—
$E^\circ_{M^{3+}/M}$ (V)		— 1,88	— 2,37	— 2,52	—
r_{at} (Å)		1,65	1,77	1,88	1,89
$r_{M^{3+}}$ (Å)		0,83	0,97	1,06	1,11
$p \cdot t$ (°C)		1538	1552	920	1050
$p \cdot f$(°C)		2900	2530	3470	—
Clark (%)		$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-15}$

Scanned with OKEN Scanner

Fiind primii membri ai celor patru serii tranziționale *d* au următoarea configurație electronică a stratului de valență: $(n-1)\,d^1ns^2$. Această structură și potențialele de ionizare mici explică trivalența acestor elemente. Speciile M^{3+}, au configurația electronică tip de gaz rar, ceea ce explică trivalența lor ca singura stare de oxidare posibilă prezentată, cît și asemănarea accentuată cu ionii metalelor alcalino-pămîntoase (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}), deosebindu-se de ionii elementelor grupei III *A*, care au configurații de 18 electroni (Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}). Acest lucru se reflectă în proprietățile compușilor lor, care sînt mult mai asemănătoare cu ale compușilor corespunzători ai metalelor alcalino-pămîntoase decît cu ale elementelor din grupa III *A*, cu care se aseamănă prin compozițiile analoage. Astfel Sc, Y și La formează carbonați, fosfați, oxalați greu solubili (ca și calciu, de exemplu) și care se descompun termic:

$$M_2(CO_3)_3 \xrightarrow{t^\circ C} M_2O_3 + 3CO_2$$

Oxizii M_2O_3 se prezintă sub formă de pulberi albe care reacționează energic cu apă (asemănător cu CaO):

$$M_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2M(OH)_3$$

formînd *hidroxizi* sub formă de *precipitate albe gelatinoase*, solubile doar în acizi (deci cu un *caracter bazic net*). Caracterul bazic al acestor hidroxizi se accentuează de la $Sc(OH)_3$ la $La(OH)_3$.

Din punct de vedere chimic, *scandiul, itriul și lantanul* sînt *elemente reactive*. Din acest punct de vedere urmează imediat după metalele alcaline și alcalino-pămîntoase și de aceea se obțin în stare metalică, prin electroliza clorurilor în topitură sau prin reducerea clorurilor topite cu metale alcaline:

$$MCl_3 + 3Na = 3NaCl + M$$

Activitatea chimică crește de la scandiu la lantan. Scandiu și itriu sînt stabile în aer uscat, iar cu apa reacționează încet, în timp ce lantanul se acoperă cu un strat de oxid chiar și în aer uscat. În aer umed formează $La(OH)_3$. Scandiu, itriu și lantanul sînt solubili în acizi dar nu și în baze, deosebindu-se astfel de aluminiu. Formează halogenuri de tipul MX_3 anhidre și hidratate. Cu excepția fluorurilor, MF_3, care sînt greu solubile (ca și CaF_2), toate celelalte halogenuri MX_3 sînt solubile. Formează fluoruri complexe de tipul $M^I[MF_4]$, $M^I_2[MF_5]$, $M^I_3[MF_6]$. Stabilitatea lor descrește de la scandiu la lantan

$$MF_3 + MF \rightarrow M^IMF_4$$

Sulfații de tipul $M_2(SO_4)_3$ cu sulfații metalelor alcaline formează săruri duble de tipul $M^I\,M^{III}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ care nu sînt alauni.

11.9.1.1. Lantanoide

Elementele lantanoide sînt cele 14 elemente foarte asemănătoare între ele, din punct de vedere chimic, care urmează după lantan și au numerele atomice de la 58 la 71. Sînt elemente *tranziționale f* adică elemente pentru care electronul distinctiv intră în orbitalul 4*f*.

Configurația electronică și unele proprietăți ale acestora sînt date în tabelul 11.17.

Configurația electronică pentru elementele lantanoide în stare atomică este: $4f^{1-14}, 5d^1\,6s^2$. În realitate există dovezi spectrale că această configurație este realizată numai pentru La ($4f^0$), Gd ($4f^7$) și Lu ($4f^{14}$), care au cîte un elec-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11.17

Unele proprietăți ale lantanoidelor

Elementul	*Simbolul*	*Configurația electronică*	*Starea de oxidare*	$r_{M^{3+}}$ (Å)	μ^*, (MB)		*Culoare,* M^{3+}
					calc.	*obs.*	
Ceriu	Ce	$4f^2\ 6s^2$	3, 4	1,03	2,56	—	Incolor
Praseodim	Pr	$4f^3\ 6s^2$	3, 4	1,01	3,62	3,47	Verde
Neodim	Nd	$4f^4\ 6s^2$	2, 3, 4	1,00	3,68	3,52	Roșu
Prometiu	Pm	$4f^5\ 6s^2$	3	0,98	2,83	—	Roz-galben
Samariu	Sm	$4f^6\ 6s^2$	2, 3	0,96	1,55—1,65	1,58	Galben
Europiu	Eu	$4f^7\ 6s^2$	2, 3	0,95	3,40—3,51	3,54	Roz-deschis
Gadoliniu	Gd	$4f^7\ 5d^1\ 6s^2$	3	0,94	7,94	7,9	Incolor
Terbiu	Tb	$4f^9\ 6s^2$	3,4	0,92	9,7	9,6	Roz-deschis
Disprosiu	Dy	$4f^{10}\ 6s^2$	3, 4	0,91	10,6	10,3	Galben
Holmiu	Ho	$4f^{11}\ 6s^2$	3	0,89	10,6	10,4	Roz-galben
Erbiu	Er	$4f^{12}\ 6s^2$	3	0,88	9,6	9,4	Roșu
Tuliu	Tm	$4f^{13}\ 6s^2$	2,3	0,87	7,6	7,0	Verde
Yterbiu	Yb	$4f^{14}\ 6s^2$	2, 3	0,86	4,5	4,3	Incolor
Lutețiu	Lu	$4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$	3	0,85	0	—	Incolor

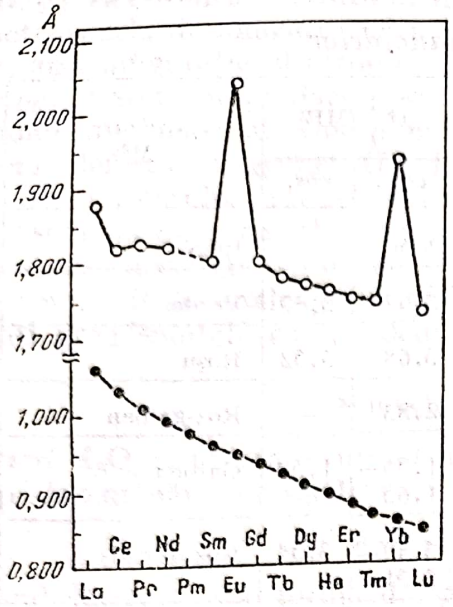
* Moment magnetic pentru starea Ln^{3+}

tron în orbitalul 5*d*, dar pentru celelalte lantanoide electronul 5*d* alunecă în orbitalii 4*f*. De exemplu, configurația ceriului poate fi: $4f^15d^16s^2$ sau $4f^26s^2$. Această alunecare nu afectează comportarea chimică a lantanoidelor, deoarece diferența energetică între cele două configurații este mică, iar trivalența caracteristică tuturor lantanoidelor (Ln^{3+}) impune eliminarea unui electron *f*. Electronii 4*f*, aparținînd unui nivel energetic interior al atomului, nu participă la formarea legăturilor chimice, ceea ce explică asemănarea chimică deosebită a acestor elemente.

Starea de oxidare caracteristică tuturor lantanoidelor este (III) întîlnită în stare solidă și în soluție apoasă sau neapoasă. Electronii de valență sînt cei doi electroni 6*s* și electronul 5*d* cînd există sau unul din electronii 4*f*. Ionii de lantanoid Ln^{3+} au configurație electronică exterioară de gaz rar.

Unele lantanoide prezintă însă proprietatea de a funcționa și în alte stări de valență decît cea caracteristică grupei, anume (II) și (IV). Apariția stărilor de oxidare anormale (II) la europiu și iterbiu și (IV) la ceriu și terbiu se explică prin tendința de realizare a configurației f^0, f^7, f^{14} cu stabilitate deosebită. Tuliu, samariu și neodimul formează, de asemenea compuși funcționînd în starea de oxidare (II), dar foarte puțin stabile, ceea ce sugerează că și alți factori pot contribui la stabilizarea unei anumite specii ionice.

Scanned with OKEN Scanner



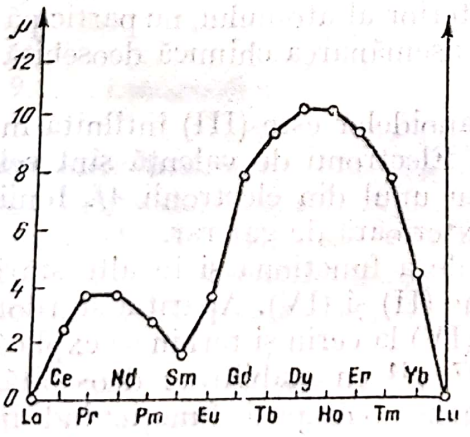
11.11. Razele ionice și atomice ale lantanoidelor.

Razele ionilor tripozitivi ai lantanoidelor descresc continuu în funcție de numărul atomic. Acest fenomen este cunoscut sub numele de *contracția lantanoidelor*, contracție ce se datorește puterii de ecranare slabe a electronilor $4f$. Deoarece pentru fiecare proton adăugat nucleului, electronul corespunzător intră în nivelul interior $4f$, care este destul de difuz pentru a ecrana sarcina nucleară tot așa de eficient ca nivelele s respectiv p, atracția nucleului pentru electronii cei mai periferici crește cu numărul atomic al lantanoidului. Aceasta cauzează scăderea dimensiunii atomice de la lantan la lutețiu. După cum se vede din figura 11.11 contracția este regulată pentru ionii trivalenți Ln^{3+} și neregulată pentru razele atomice.

Razele atomice ale lantanoidelor, cu excepția europiului, iterbiului și mai puțin a ceriului prezintă o descreștere ușoară cu numărul atomic. Europiu și iterbiu au raze atomice mult mai mari decît ar fi de așteptat, iar ceriu are o abatere în sens contrar. Aceste abateri s-au explicat prin tendința acestor elemente de a funcționa și în alte stări de oxidare decît cea caracteristică grupei. În rețeaua metalică Eu și Yb ar fi în stare Ln^{2+} cu volum mult mai mare, contribuind la legătura metalică numai prin doi electroni de valență, iar ceriu în stare Ce^{4+}, cu volum mult mai mic. Datorită contracției lantanoidelor razele ionice ale Sc^{3+}(0,81 Å) și Y^{3+} 0,97 Å sînt apropiate cu cele ale lantanoidelor, ceea ce explică apariția în natură a acestor elemente alături de lantanoide.

Contracția lantanoidelor are consecințe și în afara grupei III *B*. Se știe că între două elemente omoloage raza ionică crește de obicei cu 0,2 Å, totuși între Zr^{4+} (0,80 Å) și Hf^{4+}(0,81 Å) creșterea de rază este nesemnificativă, deși între ele s-au interpus toate lantanoidele. Contracția lantanoidelor explică marea asemănare între zirconiu și hafniu, niobiu și tantal, molibden și wolfram, sau în general, între metalele tranziționale din perioadele a cincea și a șasea.

Existența electronilor $4f$ cu spinul neîmperecheat determină proprietățile magnetice ale lantanoidelor. Momentul magnetic observat se datorește atît contribuției de spin cît și contribuției orbitale. Faptul că ionul Gd^{3+} cu 7 electroni cu spin necuplat are moment magnetic mai mic decît Dy^{3+} (5 electroni impari) s-ar datora contribuției orbitale care are alt sens decît momentul magnetic de spin. Ionii Ce^{4+} ($4f^0$), Yb^{2+} ($4f^{14}$) și Lu^{3+} ($4f^{14}$) sînt diamagnetici.



11.12. Momentele magnetice ale ionilor Ln^2 ai lantanoidelor.

Cu excepția ionilor Ce^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+} și Lu^{3+} care sînt incolori, ionii celorlalte lantanoide sînt colorați. Succesiunea de culori a primelor șapte elemente se repetă în ordinea inversă la ultimele șapte elemente datorită numărului egal de electroni cu spinul neîmperecheat.

Scanned with OKEN Scanner

Stare naturală, obținere, proprietăți. *Lantanoidele* se numesc impropriu și *pămînturi rare* pentru că se credea că sînt foarte rare, în realitate se găsesc în scoarța Pămîntului într-o proporție mai mare decît cupru, iar tuliu, cel mai abundent dintre lantanoide, este la fel de răspîndit ca argintul.

Se cunosc mai mult de 100 minerale, care conțin elementele scandiu, itriu și lantanoide. *Mineralele* de lantanoide conțin *amestecuri de mai multe lantanoide* sau chiar toate lantanoidele sub formă de *oxizi*, Ln_2O_3 ca o consecință a faptului că energia de legătură Ln—O este chiar mai mare decît energia de legătură Al—O (Tabelul 11.18), sub formă de *silicați*, *fosfați*.

Tabelul 11.18

Căldurile de formare ale unor oxizi binari (kJ/mol)

Oxid	Al_2O_3	La_2O_3	Ps_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3
ΔH_f	1670	1902	1787	1808	1812

Fiind foarte asemănătoare din punct de vedere chimic, *separarea* lor *a ridicat probleme foarte importante*. Istoricul separării elementelor lantanoide se întinde pe o perioadă de 113 ani.

Cercetările legate de separarea lantanoidelor au condus la clasificarea lor în *pămînturi ceritice* sau *ușoare* cuprinse între ceriu și gadoliniu și *pămînturi itrice* sau *grele* cuprinse între terbiu și lutețiu.

Materia primă de bază pentru extragerea lor sînt *nisipurile monazitice* care conțin un amestec de *fosfați de lantanoide ceritice* și *fosfat de toriu și xenotim*, un fosfat de lantanoide în care predomină pămînturi itrice.

Europiul avînd raza ionică apropiată celei de stronțiu Sr^{2+}, apare și în mineralele de stronțiu.

Principalele *metode* folosite *pentru izolarea lantanoidelor* individuale (sud formă de săruri) sînt *precipitarea și cristalizarea fracționată*, deoarece mica diferență de raze ionice se reflectă în bazicitatea oxizilor, Ln_2O_3, și în stabilitatea termică a sărurilor de lantanoide. Astfel, dintr-o soluție ce conține lantanoide, prin tratare cu hidroxid de amoniu va precipita întîi baza cea mai slabă, deci mai greu solubilă, $Lu(OH)_3$, corespunzătoare razei ionice celei mai mici. Ultima va precipita baza cea mai puternică, $La(OH)_3$, corespunzătoare razei ionice mai mari.

Carbonații, azotații, oxalații lantanoidelor cu rază mai mică sînt mai puțin stabili. De exemplu, se vor descompune mai întîi azotații itrici.

O altă *metodă de separare* constă în *schimbarea stărilor de oxidare* prin *reducere catodică* la starea de oxidare (II) Eu^{2+}, Yb^{2+} sau prin *oxidare anodică* la starea de oxidare (IV), Ce^{4+}, Tb^{4+}. Fiind metale tipice, active, cu potențiale de electrod negative apropiate de cel al calciului (potențialele standard de electrod variază lin de la —2,52 V pentru La^{3+}/La la —2,25 V, pentru Lu^{3+}/Lu), obținerea în stare metalică constă în *reducerea topiturilor de cloruri, floruri, oxizi cu metalele* (Na, K, Ba, Mg) sau prin *electroliza topiturilor de halogenuri*.

Lantanoidele sînt *metale albe-argintii*; în aer devin cenușii deoarece se acoperă cu un strat de oxid; prezintă paramagnetism. Sînt metale puternic *electropozitive*, ceea ce explică ușurința cu care se oxidează, proprietățile lor *reducătoare* și dificultatea obținerii lor în stare metalică.

Reacționează la cald *cu oxigenul* formînd oxizi Ln_2O_3, *cu hidrogenul* formînd *hidruri* interstițiale de tipul LnH_2 și LnH_3, *cu azotul, cu sulful, cu siliciul* formînd *compuși corespunzători*.

Hidroxizii $Ln(OH)_3$ sînt mai greu solubili decît hidroxizii metalelor alcalinopămîntoase. Caracterul bazic al hidroxizilor este funcție de raza ionică a lantanoidului și scade de la $La(OH)_3$ la $Lu(OH)_3$ pe măsură ce scade și raza ionică.

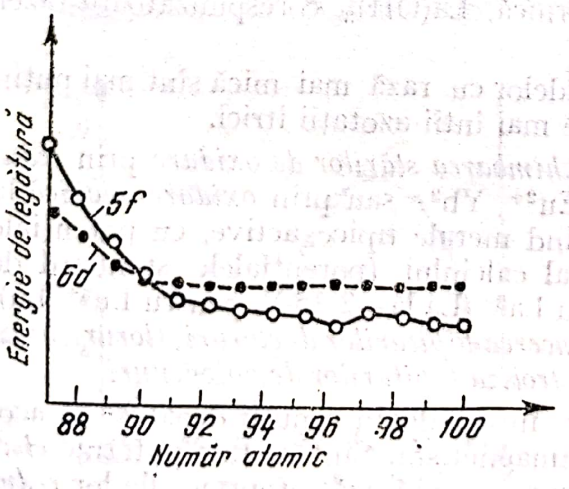
Cu *halogenii* formează *halogenurile* LnX_3, unde X = F, Cl, Br, I. Halogenurile sînt anhidre sau hidratate cu 6 sau $7H_2O$. Fluorura de lantanoid LnF_3 este greu solubilă. De asemenea, sînt greu solubili carbonații $Ln_2(CO_3)_3$, fosfații $LnPO_4$, oxalații, $Ln_2(C_2O_4)_3$.

11.9.1.2. Actinoide

Elementele cu numerele atomice cuprinse între 90 și 103 sînt cunoscute sub denumirea de *actinoide* . Sînt *elemente tranziționale f*, cu configurația electronică ideală: $5f^{1-14}\ 6d^1\ 7s^2$. În realitate nivelul $5f$ devine mai stabil față de nivelul $6d$ numai după ocuparea lui cu un număr de electroni și anume după uraniu (fig. 11.13). La uraniu, neptuniu, plutoniu și americiu, energia nivelelor $5f$ și $6d$ sînt foarte apropiate, ceea ce explică multiplicitatea stărilor de valență observate la acestea. Cu creșterea numărului atomic se stabilizează nivelul $5f$.

Electronii $5f$, în special primii, pot participa la formarea legăturilor chimice, ceea ce explică stările de oxidare superioare prezentate de primele actinoide. Cu creșterea numărului de electroni în nivelul $5f$, participarea acestor electroni la legături chimice este mai dificilă, ceea ce conduce la o stabilizare a trivalenței pentru actinoidele mai grele. După americiu trivalența devine starea de oxidare comună. În tabelul 11.19 sînt prezentate stările de oxidare semnalate pentru elementele actinoide. La curiu și la următoarele actinoide corespondența între lantanoide și actinoide devine deosebit de accentuată.

Dintre actinoide, *prezența în natură* în diferite *minereuri* a fost stabilită *numai pentru toriu și uraniu*. Actiniu și protactiniu nu au izotopi cu viață medie suficient de lungă pentru a exista independent în natură. Protactiniu și plutoniu se găsesc în cantități extrem de mici în mineralele de uraniu. Prezența elementelor supergrele transuranice nu a fost semnalată. O analiză mai atentă a unor ape termale ar putea semnala prezența unor actinoide.



11.13. Diagrama energiei orbitalelor $5f$ și $6d$.

11.9.2. GRUPA IV B DIN SISTEMUL PERIODIC

Grupa IV B cuprinde *elementele rare titan, zirconiu, hafniu* și *elementul 104, kurchatoviul*, produs în laborator. Sînt elemente *tranziționale d*, configurația electronică a stratului de valență fiind: $(n-1)d^2\ ns^2$ unde $n = 4, 5, 6$ și 7.

Sînt *metale tipice*, prezentînd stări de oxidare M(II), M(III) și M(IV). În stările de oxidare inferioare manifestă *caracter net metalic*. Din valorile mari ale celui de-al treilea și

Tabelul 11.19

Configurația electronică probabilă și stările de oxidare semnalate pentru elementele actinoide

Elementul	*Simbolul*	*Z*	*Configurația probabilă*	*Stări de oxidare*
Toriu	Th	90	$6d^2\ 7s^2$	(3), **4**
Protactiniu	Pa	91	$5f^2\ 6d^1\ 7s^2$	(3), 4, **5**
Uraniu	U	92	$5f^3\ 6d^1\ 7s^2$	3, 4, 5, 6
Neptuniu	Np	93	$5f^4\ 6d^1\ 7s^2$	3, 4, **5**, 6, 7
Plutoniu	Pu	94	$5f^6\ \ 7s^2$	3, **4**, 5, 6, 7
Americiu	Am	95	$5f^7\ \ 7s^2$	(2), **3**, 4, 5, 6
Curiu	Cm	96	$5f^7\ 6d^1\ 7s^2$	**3**, 4,
Berkeliu	Bk	97	$5f^9\ \ 7s^2$	(2), **3**, 4
Californiu	Cf	98	$5f^{10}\ \ 7s^2$	3, 4
Einsteiniu	Es	99	$5f^{11}\ \ 7s^2$	**3**
Fermiu	Fm	100	$5f^{12}\ \ 7s^2$	**3**
Mendelewiu	Md	101	$5f^{13}\ \ 7s^2$	**3**
Nobeliu	No	102	$5f^{14}\ \ 7s^2$	**3**
Laurențiu	Lr	103	$5f^{14}\ 6d^1\ 7s^2$	**3**

al patrulea potențial de ionizare (tabelul 11.20) se înțelege că ionizarea celor patru electroni din stratul de valență este foarte greu de realizat. Cationii M^{4+} nu se cunosc pentru aceste elemente. Compușii de tipul MX_4 în care elementul prezintă starea de oxidare formală 4+ au un caracter predominant covalent, care crește de la hafniu la titan.

Titanul prezintă unele particularități prin faptul că are *tendința de a forma compuși stabili în stări de oxidare inferioare,* Ti(II) și Ti(III). Pentru zirconiu și hafniu este mai stabilă starea de oxidare (IV). Pentru aceste două elemente, existența unor compuși în starea de oxidare (II) și (III) a fost nesigură mult timp datorită caracterului lor reducător deosebit de puternic.

În soluția apoasă nu apar specii E^{4+}, ci cationi oxigenați de tipul MO^{2+}: *titanil,* TiO^{+2}, *zirconil,* ZrO^{2+} și *hafnil,* HfO^{2+}.

Compușii titanului (III) în soluții apoase sînt de culoare *violetă* și conțin ionul hidratat $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Compușii titanului în starea de oxidare (II) sînt TiX_2 (unde X=Cl, Br, I) și TiO. Se obțin prin reducere cu titan a compușilor TiX_4 sau prin disproporționarea TiX_3

$$TiX_4 + Ti \xrightarrow{\text{Argon}} 2TiX_2$$

$$2TiX_3 \rightarrow TiX_2 + TiX_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11.20

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa IV B

Element		*Titan*	*Zirconiu*	*Hafniu*
Simbol		Ti	Zr	Hf
Configurație electronică		[Ar] $3d^2 4s^2$	[Kr] $4d^2\ 5s^2$	[Xe] $4f^{14}\ 5d^2\ 6s^2$
$\overline{X}$		1,32	1,22	1,23
I(eV)	I_1	6,83	6,95	5,5
	I_2	13,17	14,03	14,90
	I_3	27,5	24,1	21
	I_4	43,2	34	31
$E°$ (V) MO^{2+}/M		− 0,95	− 1,5	− 1,7
r_{at} (Å)		1,47	1,60	1,58
$r_{M^{4+}}$ (Å)		0,68	0,80	0,81
$p \cdot t$ (°C)		1730	1857	2200
$p \cdot f$ (°C)		3262	4750	5400
Clark %		$6,5 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Compușii TiX_2 sînt foarte instabili disproporționînd:

$$2TiCl_2 \rightarrow Ti + TiCl_4$$

Stare naturală, obținere. În natură se găsesc sub formă de *combinații oxigenate*. *Titanul* apare *alături de staniu*, deoarece au dimensiuni ionice asemănătoare. *Hafniu* nu are minerale proprii, ci *însoțește mineralele de zirconiu*, care de obicei conțin și *cantități apreciabile de lantanoide, niobiu, tantal și chiar uraniu*.

Principalele minerale de titan sînt: *perowskita*, $CaTiO_3$; *ilmenita*, $FeTiO_3$ și *dioxid de titan*, TiO_2 sub forma celor trei modificații cristaline: *rutil, anatas* și *brookit*. Zirconiul apare sub formă de *baddeleyit*, ZrO_2 sau de *zircon*, $ZrSiO_4$ în amestec izomorf cu HfO_2 (influența contracției lantanoidelor).

Fiino metale foarte active, pentru a fi izolate în stare metalică, se folosesc reducători energici ca sodiu metalic (sau magneziu) sau se face electroliza în topitură a halogenurilor lor la care se adaugă și clorură de sodiu pentru a le face bune conducătoare.

Reducerea cu sodiu metalic se face în atmosfera inertă de argon deoarece aceste metale au o afinitate deosebită pentru oxigen și azot.

$$MCl_4 + 4Na \xrightarrow[\text{Argon}]{t°C} M + 4NaCl$$

În stare de înaltă puritate și compacte se obțin prin metoda van Arkel și de Boer

$$MI_4 \rightarrow M + 2I_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Zirconiul este folosit ca material în tehnica nucleară deoarece captează numai în mică măsură neutroni, spre deosebire de hafniu care are o secțiune de captură foarte mare. În acest scop se impune separarea zirconiului de hafniu, separare mai dificilă chiar decît separarea lantanoidelor. Totuși separarea a fost posibilă prin metode bazate pe diferențe în proprietățile unor compuși: $(NH_4)_2[ZrF_6]$ este mai greu solubil decît $(NH_4)_2[HfF_6]$ sau dioxizii MO_2 formează compuși de adiție cu PCl_5 cu puncte de fierbere diferite; $3HfCl_4 \cdot 2POCl_3$ are punct de fierbere cu 5°C mai mic decît cel al compusului de zirconiu, $3ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$ ceea ce a permis separarea lor.

Proprietățile elementelor și ale compușilor lor. *Titanul, zirconiul* și *hafniul* sînt *metale albe-argintii*, rezistente la aer rece datorită formării unui film protector de MO_2, ceea ce la conferă rezistență la coroziune.

Prin *încălzire, reacționează cu oxigenul, halogenii, azotul și carbonul* formînd *oxizii* MO_2, *halogenurile*, MX_4, *azoturile*, MN și respectiv *carburi*, MC. Azoturile și carburile sînt compuși solizi foarte duri și foarte refractari (temperaturi de topire 3000—4000°C) inerți chimic și buni conducători de electricitate.

În reacția cu *hidrogenul* formează *hidruri interstițiale*. Cantitatea de hidrogen absorbită crește cu temperatura. La cantitatea maximă de hidrogen absorbită corespunde formulei MH_2.

În acid azotic concentrat se pasivează (excepție titanul care reacționează formînd $TiO_2 \cdot nH_2O$ asemănîndu-se cu staniu). În general se dizolvă în acizi în care *formează combinații complexe*. De exemplu toate se dizolvă în HF.

$$M + 6HF = H_2MF_6 + 2H_2$$

În plus, *zirconiu și hafniu* formează și *fluoruri complexe* ce conțin anionii $[MF_7]^{3-}$ sau $[M\ F_8]^{4-}$.

Dioxizii, MO_2, se prezintă sub forma de substanțe albe cu temperaturi de topire foarte înalte, insolubile în apă, acizi diluați (excepție HF), alcalii, dar care reacționează la cald cu hidroxizi sau carbonați alcalini în topitură formînd:

$$K_2CO_3 + TiO_2 \rightarrow K_2TiO_3 + CO_2$$

$$K_2CO_3 + 2TiO_2 \rightarrow K_2Ti_2O_5 + CO_2$$

oxocombinații numite *titanați, zirconați, hafnați*, deși nu sînt săruri ale unor oxoacizi ai titanului sau zirconiului (hafniului) ci *oxizi micști*. De exemplu, metatitanatul K_2TiO_3 se poate scrie $K_2^IO \cdot TiO_2$, în timp ce *ortotitanații*, $M_2Ti_2O_5$ și *polititanații* $M_2Ti_5O_{11}$ sînt de forma: $M_2^I\ O \cdot 2TiO_2$, respectiv $M_2^IO \cdot 5TiO_2$.

Dioxidul de titan, TiO_2, se folosește ca *pigment alb* datorită puterii mari de acoperire, iar ZrO_2, datorită rezistenței la agenți chimici și coeficientului de dilatare mare, în confecționarea de creuzete refractare.

Nu se cunosc hidroxizi de tipul $M(OH)_4$. Produșii de hidroliză ai tetrahalogenurilor MX_4

$$MX_4 + H_2O \rightarrow MO_2\ nH_2O + 4HX$$

sau cei obținuți prin tratarea unor soluții de M(IV) cu hidroxizi alcalini sînt precipitate albe gelatinoase de compoziție variabilă, $MO_2 \cdot nH_2O$, care apar în două modificații cristaline α și β cu reactivitate diferită ca și $SnO_2 \cdot nH_2O$. Forma α este forma reactivă chimic. Caracterul bazic crește de la $TiO_2 \cdot nH_2O$ la $HfO_2 \cdot nH_2O$ primul dizolvîndu-se în soluții de alcalii, ultimul fiind insolubil în alcalii. Spre deosebire de titan, zirconiu și hafniu formează un număr mare de săruri ale oxoacizilor, însă în soluție apoasă hidrolizează toate și deci nu

Scanned with OKEN Scanner

există ioni M^{4+}. Se cunosc: *azotații de zirconiu* $Zr(NO_3)_4 \cdot n\ H_2O$ (unde $n = 6,5$) și *azotatul de zirconil*, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, sulfatul de zirconiu, $Zr(SO_4)_2$, precum și compușii analogi ai hafniului $Hf(NO_3)_4$, $HfO(NO_3)_2$, $Hf(SO_4)_2$.

11.9.3. GRUPA V B DIN SISTEMUL PERIODIC

Grupa V B cuprinde elementele *vanadiu*, *niobiu* și *tantal*. Elementul cu numărul atomic $Z = 105$, hahniu, recent descoperit, este un element tranziţional $6d$ și face parte tot din această grupă. Atomii acestor elemente au cinci electroni în stratul de valență, de configurație electronică $(n - 1)\ d^3\ ns^2$ pentru vanadiu și tantal și $4d^45s^1$ pentru niobiu.

Sînt *metale tranziţionale tipice*. Principalele constante fizice ale celor trei elemente sînt redate în tabelul 11.21.

Tabelul 11.21

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa V B

Element		*Vanadiu*	*Niobiu*	*Tantal*
Simbol		V	Nb	Ta
Configurație electronică		[Ar] $3d^3\ 4s^2$	[Kr] $4d^4\ 5s^1$	[Xe] $5d^3\ 6s^2$
$\overline{X}$		1,45	1,23	1,33
I(eV)	I_1	6,74	6,77	7,00
	I_2	14,65	13,50	—
	I_3	29,31	28,1	22,3
	I_4	48	38,3	33,1
	I_5	65,2	49,5	45,0
$E°_{M^{3+}/M}$ (V)		—	−0,6	−0,7
r_{at} (Å)		1,34	1,46	1,46
$r_{M^{5+}}$ (Å)		0,56	0,70	0,73
$p \cdot t$(°C)		1860	2410	2850
$p \cdot f$(°C)		3450	3300	4100
Clark (%)		$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Ca și în grupa IV *B*, și în această grupă, tot ca o consecință a contracției lantanidelor, există o *deosebire marcantă între vanadiu și celelalte două elemente* care se aseamănă foarte mult între ele, deși nu așa de marcant ca zirconiu și hafniu.

Toate cele trei elemente prezintă o mare *varietate de stări de oxidare* de la (II) la (V). În *stările inferioare de oxidare*, M(II) și M(III) manifestă *caracter metalic* formînd cationi cu caracter reducător puternic. Aceste stări le prezintă

Scanned with OKEN Scanner

în special vanadiu în compușii VO, $VCl_2 6H_2O$, VSO_4, V_2O_3, VX_3, $V_2(SO_4)_3$. În soluțiile apoase fără agenți de complexare există specia $[V(H_2O)_6]^{3+}$ de culoare verde, sensibilă la aer. Soluțiile apoase de culoare violetă ale V(II) sînt mult mai sensibile la aer. Se obțin prin reducere electrolitică. În cazul niobiului și tantalului, stabilitatea compușilor în starea de oxidare M(II) și M(III) este mult mai redusă.

Valorile mari ale potențialelor de ionizare I_4 și I_5 ne arată că formarea unor cationi M^{4+} sau M^{5+} nu este posibilă. În compușii de tipul $M^{I}_3MO_4$, M_2O_5, MX_4, MX_5, elementele prezintă stări de oxidare 4+, 5+ formale în specii anionice sau în compuși foarte asemănători cu ai nemetalelor tipici din grupa V *A*. Pentru vanadiu, starea de oxidare cea mai stabilă este (IV), întîlnită în halogenurile VX_4, oxihalogenurile VOX_2 și $VOSO_4$, cunoscute și ca săruri de vanadil (IV), deoarece conțin cationul vanadil, VO^{2+}. Soluțiile apoase ale sărurilor de vanadil sînt de culoare albastră.

La niobiu și tantal se stabilizează starea de oxidare (V) întîlnită în halogenuri MX_5 pentaoxizii, M_2O_5, în oxosăruri în care elementul niobiu sau tantal intră în specia anionică.

Toate cele trei elemente, dar în special vanadiu, *au tendința de a forma combinații complexe* în diferite stări de oxidare: de exemplu halogenuri complexe.

$$MF_5 + NaF \rightarrow NaMF_6$$

Pentru *niobiu* și *tantal* se cunosc și *fluoruri complexe,* care conțin anioni $[MF_7]^{2-}$ și $[Ta\ F_8]^{3-}$.

Starea naturală și obținere. *Vanadiu* este un element larg răspîndit. Deși există mai mult de *60 de minerale de vanadiu,* numai *două sînt exploatabile*: *patronita,* un amestec de sulfuri de vanadiu cu crom, fier, nichel, dioxid de siliciu și *vanadinita,* $Pb_5(VO_4)_3Cl$ mineral izomorf cu cloroapatita.

Vanadiul în stări inferioare de oxidare nu formează minerale proprii ci intră izomorf în mineralele elementelor mai răspîndite (Fe, Al, Ti).

Fiind foarte răspîndit în soluri, vanadiu se găsește și în *cenușa unor plante, arbori, în cărbunii de pămînt, în petrol.* De asemenea, se găsește și în *sîngele unor nevertebrate* marine avînd rolul fierului din sîngele vertebratelor.

Niobiul și tantalul, datorită asemănării razelor, *apar împreună,* separarea lor fiind și destul de dificilă. Cele mai importante minerale de niobiu și tantal sînt *niobitul* și *tantalitul,* ambele *amestecuri izomorfe de niobați și tantalați de fier și mangan,* cu compoziția (Fe/Mn) $[(Nb/Ta)O_3]_2$ (niobit sau columbit cînd predomină niobiul și tantalit cînd predomină tantalul).

Mineralele de niobiu (și tantal) se găsesc *împreună cu casiterita, magnetita, titanomagnetita, ilmenita*; de aceea se pot folosi ca materii prime pentru obținerea niobiului și tantalului și zgurile rezultate de la prelucrarea minereurilor de staniu, titan și praful negru de la prelucrarea bauxitei.

Minereurile îmbogățite se prelucrează diferit după natura lor și se trec în oxizii M_2O_5, din care se obțin metalele: vanadiul, prin reducerea V_2O_5 cu calciu sau sodiu metalic, iar niobiu și tantal prin reducere după prealabila separare, bazată pe cristalizarea fracționată a fluorurilor complexe de potasiu.

$$V_2O_5 + 5Ca \rightarrow 5CaO + 2V$$

$$\left.\begin{matrix} Nb_2O_5 \\ Ta_2O_5 \end{matrix}\right\} \xrightarrow{KF\ \text{în}\ HF\ \text{conc.}} \begin{matrix} K_2[NbOF_5] \xrightarrow[\text{Reducere}]{Al} Nb \\ K_2[TaF_7] \xrightarrow{\text{Electrolitic}} Ta \end{matrix}$$

Scanned with OKEN Scanner

Heptafluorotantalatul de potasiu, $K_2[TaF_7]$ este mai greu solubil decît $K_2[NbOF_5]$, ceea ce permite separarea.

Proprietățile elementelor și ale compușilor lor. *Proprietățile fizice și chimice* ale celor trei metale *depind de gradul de puritate.* Metalele pure sînt ductile. Impurificate cu azot, carbon, oxigen își pierd plasticitatea, devin dure și puternic refractare. De exemplu, vanadiu cu 2,7%C are temperatura de topire 2185°C, iar cu 10%C, 2800°C, față de 1860°C temperatura de topire a vanadiului pur.

Deși au potențiale de electrod negative, ceea ce le conferă caracter reducător, în stare compactă, la rece, sînt totuși nereactive chimic deoarece se *pasivează.* La cald, vanadiul se dizolvă în HNO_3 diluat, H_2SO_4 concentrat și $HClO_4$ formînd acidul metavanadic HVO_3, dar niobiul și tantalul sînt solubili numai în HF sau amestec de HF și HNO_3.

$$3Ta + 21HF + 5HNO_3 = 3H_2TaF_7 + 5NO + 10H_2O$$

Datorită rezistenței la agenți chimici, tantalul a înlocuit platina în construcția instrumentelor chirurgicale.

Toate cele trei elemente reacționează *cu alcaliile* în topitură formînd *ortovanadați, ortoniobați* (*ortotantalați*).

$$4M + 5O_2 + 12KOH = 4K_3MO_4 + 6H_2O$$

Prin încălzire, reacționează *cu oxigenul* formînd *oxizi,* M_2O_5 *cu halogenii* formînd MF_5, dar cu clorul se formează MCl_4. Cu *azotul și carbonul* formează *azoturi* MN, respectiv *carburi.* În stare de pulbere absorb cantități mari de *hidrogen* formînd *hidruri de interstiție.*

Vanadiul formează cu oxigenul mai mulți oxizi: *oxidul de vanadiu,* VO, *trioxidul de vanadiu,* V_2O_3, *dioxidul de vanadiu,* VO_2 *pentaoxidul de vanadiu,* V_2O_5. La acești oxizi caracterul bazic slăbește pe măsură ce crește starea de oxidare a vanadiului. Oxidul VO are caracter bazic, VO_2 este amfoter, V_2O_5 are caracter acid.

Pentaoxidul de divanadiu se obține prin calcinarea metavanadatului de amoniu:

$$2NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

Pentaoxizii, Nb_2O_5 și Ta_2O_5, se obțin prin calcinarea unor combinații de Nb(V) sau Ta(V) în exces de oxigen.

Dintre pentaoxizi, numai V_2O_5 este solubil în apă (formînd o soluție de culoare galbenă), în alcalii și în acizi prin încălzire îndelungată. Pentaoxizii, Nb_2O_5 și Ta_2O_5 sînt practic insolubili în apă, acizi, dar reacționează cu alcaliile în topitură:

$$M_2O_5 + 2KOH \rightarrow 2KMO_3 + H_2O$$

Oxosărurile acestor elemente obținute prin topirea M_2O_5 cu hidroxizi sau carbonați alcalini, sînt compuși cristalini cu compoziție foarte complexă, deși se redau prin formule simple. De exemplu, *metavanadat,* MVO_3, *metaniobat* (tantalat) $MNbO_3$, *ortovanadat,* $M^I_3VO_4$ *divanadat,* $M^I_4V_2O_7$, *polivanadat.* Metavanadații de K, Rb și Cs sînt izostructurali și constau din lanțuri infinite de tetraedre VO_4 uniți prin colțuri. Deși sărurile au fost izolate, acizii corespunzători nu se cunosc. În soluțiile lor apoase, în funcție de *p*H se găsesc diferite specii anionice polinucleare. De exemplu, în soluția puternic bazică (*p*H > >12) există ioni ortovanadat mononuclear, $[VO_4]^{3-}$. Pe măsură ce *p*H-ul scade, rezultă specii dinucleare și trinucleare: $[V_2O_6(OH)]^{3-}$, $[V_3O_9]^{3-}$.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd se trece la un pH acid (pH = 6,5 — 1,3) speciile cele mai probabile sînt decanucleare $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$, $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

La pH = 0—1,3 precipită V_2O_5 orange, intermediar identificîndu-se și cationul vanadil VO_2^+ al vanadiului (V).

Pentru Nb și Ta singurele specii de polianioni care par să existe în soluții apoase sînt: $[H_xM_6O_{19}]^{8-x}$ unde: x — 0,1 sau 2.

Diferiți metaniobați și metatantalați s-au dovedit a fi în realitate oxizi dubli.

11.9.4. GRUPA VI B DIN SISTEMUL PERIODIC

Grupa VI B cuprinde elementele *crom*, *molibden* și *wolfram*. Configurația electronică a stratului de valență este $(n-1)d^5\ ns^1$ pentru crom și molibden și $5d^4\ 6s^2$ pentru wolfram. Primul element, *cromul*, este *diferit de* ultimele două, *molibdenul și wolframul*, care sînt foarte asemănătoare în ansamblul proprietăților lor, ca o consecință a contracției lantanidelor.

Fiind metale tranziționale, se caracterizează printr-o mare *varietate de stări de oxidare* și anume prezintă toate stările de oxidare cuprinse între (II) și (VI). În stările inferioare de oxidare, M(II), M(III), manifestă caracter metalic formînd cationi cu caracter reducător. Stările inferioare sînt în special caracteristice cromului. Pe măsură ce crește numărul atomic, stabilitatea stărilor de oxidare inferioare este foarte redusă. Compușii Mo(II) și Mo(III) precum și compușii W(II) și W(III) sînt foarte instabili. Se stabilizează însă starea de oxidare (VI), care pentru molibden și wolfram este cea mai stabilă în timp ce, la crom starea de oxidare cea mai stabilă este (III).

Ionul Cr^{2+} este unul din cei mai puternici *agenți reducători* în soluție apoasă, de aceea, în contact au aerul, combinațiile Cr(II) trec imediat în combinațiile Cr(III), stabile.

Cromul (III) se întîlnește și sub formă cationică, Cr^{3+}, dar de cele mai multe ori manifestă tendința să formeze combinații complexe funcționînd ca anion complex, $[CrF_6]^{3-}$ cation complex $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ sau ca o combinație complexă de tip neelectrolit, $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$. Soluțiile acestor compuși nu dau reacțiile caracteristice ionului Cr^{3+}. În soluție apoasă diluată se găsește sub formă hidratată $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Avînd dimensiuni ionice asemănătoare ($r_{Cr^{3+}}$ = 0,65 Å) cu ale ionului Al^{3+} ($r_{Al^{3+}}$ = 0,57 Å) și aceeași stare de oxidare, se aseamănă foarte mult cu aluminiu. Astfel, formează săruri hidratate care hidrolizează în soluție apoasă; formează *alauni*, $M^ICr(SO_4)_2\ 12\ H_2O$, prezintă tendința de a forma *combinații complexe*.

În starea de oxidare maximă (VI), elementele crom, molibden și wolfram au o comportare nemetalică formînd compuși covalenți MX_6, MO_3 sau specii anionice cu un pronunțat caracter covalent, care crește de la wolfram la crom, întîlnite la cromați, bicromați, molibdați, wolframați. Dintre speciile acestor elemente în starea de oxidare (VI) numai specia $Cr_2O_7^{2-}$ (din bicromați) are acțiune oxidantă mai puternică (potențialul de electrod $E°(Cr_2O_7^{2-}/2\,Cr^{3+})$ este 1,33 V la pH = 0). Puterea oxidantă depinde de valoarea pH-ului soluției și scade cînd se trece la molibden și wolfram. În mediu alcalin, potențialul de electrod, $E°(CrO_4^{2-}/Cr^{3+})$ = 0,4 V este mult mai mic, așa că sărurile Cr(III) pot fi ușor transformate în cromați.

Avînd electroni cu spinul nepereche, toate cele trei metale formează compuși paramagnetici și diferit colorați.

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa VI *B* sînt date în tabelul 11.22.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11.22

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa VI B

Elementul	*Crom*	*Molibden*	*Wolfram*
Simbolul	Cr	Mo	W
Configurație electronică	[Ar] $3d^5\ 4s^1$	[Kr] $4d^5\ 5s^1$	[Xe] $4f^{14}\ 5d^4\ 6s^2$
$\overline{X}$	1,6	1,8	1,7
I, (eV) I_3	31	27	24,1
I, (eV) I_6	90,60	72,5	61
$E°$(V) M^{3+}/M	− 0,71	−0,20	+0,11
r_{at}(Å)	1,27	1,386	1,39
$r_{M^{6+}}$(Å)	0,52	0,62	0,67
$p \cdot t$ (°C)	1850	2600	3380
$p \cdot f$ (°C)	2327	4727	5930
Clark (%)	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Stare naturală și obținere. *Cromul* este *mai răspîndit* decît molibdenul sau wolframul. Apare de obicei în *cromite*, $FeCr_2O_4$ și *crocoită*, $PbCrO_4$. De multe ori *însoțește aluminiul* înlocuindu-l izomorf ca de exemplu în spinel. Deși au raze atomice și ionice apropiate, compușii molibdenului și ai wolframului nu sînt izomorfi , deoarece molibdenul are afinitate mai mare față de sulf în timp ce wolframul față de oxigen cu toate acestea, unele *molibdenite* conțin între 0,1— 0,2% W. Molibdenita, MoS_2, este principalul mineral al molibdenului. Mai apare și sub formă de *molibdat* ca în *wulfenită*, $PbMoO_4$. Mineralele cele mai importante pentru wolfram sînt: *wolframita*, (Mn, Fe) WO_4, și *scheelita*, $CaWO_4$.

Metodele de obținere în stare metalică sînt diferite după întrebuințarea metalului. De exemplu, *cromul* se obține prin *reducerea oxidului de crom cu aluminiu sau magneziu*, dar în scopuri metalurgice se poate

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

reduce direct cromita cu cărbune, cînd se obțin aliajele ferocrom

$$FeCr_2O_4 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$$

Molibdenul și wolframul se obțin prin *reducerea oxizilor* MO_3 *cu hidrogenul*:

$$EO_3 + 3H_2 = E + 3H_2O$$

Proprietățile elementelor și ale compușilor lor. Sînt *metale* alb-argintii *Proprietățile mecanice variază după gradul de puritate.* De exemplu, *cromul* pur este ductil, maleabil, dar impurificat este un metal *foarte dur*. Au temperaturi de topire foarte ridicate, *wolframul are temperatura de topire cea mai ridicată dintre metale.* Sînt *rezistente la agenții chimici*, deși au potențiale de electrod negative, ceea ce le conferă un caracter reducător. Rezistența la agenți chimici se explică prin formarea unui film protector de oxid.

Activitatea chimică scade în seria Cr—W. Cromul este solubil în HCl și H_2SO_4 diluați la cald, dar molibdenul și wolframul sînt solubili numai în amestec

Scanned with OKEN Scanner

de HF și HNO_3 concentrat fierbinte precum și în topituri alcaline oxidante ca NaOH-KNO_3:

$$M + 3KNO_3 + 2NaOH = Na_2MO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

Față de HNO_3, H_2SO_4 concentrat și apă regală se pasivează din cauza formării stratului de oxid protector insolubil în acizi. Datorită pasivării, toate cele trei elemente sînt *rezistente la coroziune* și au numeroase aplicații: cromul la cromarea oțelurilor rezistente, molibdenul în construcția de aparate electrice și wolframul în electrotehnică. Oțelurile cu molibden și wolfram sînt folosite în industria de armament, plăci de tancuri, tunuri, scule și instrumente pentru forat.

În stare de pulbere reacționează, *la cald, cu halogenii* cu formare de *trihalogenuri* pentru crom, hexafluorura, pentaclorura și tribromura de molibden, dar hexahalogenuri de wolfram.

$$2Cr + 3Cl_2 = 2CrCl_3$$

$$Mo + 3F_2 = MoF_6$$

$$2Mo + 5Cl_2 = 2MoCl_5$$

$$2Mo + 3Br_2 = 2MoBr_3$$

$$W + 3X_2 = WX_6$$

Se cunosc și *dihalogenurile*, MX_2, obținute prin disproporționarea trihalogenurilor:

$$2MX_3 = MX_2 + MX_4$$

Dihalogenurile molibdenului și wolframului sînt mai puțin stabile decît dihalogenurile cromului. În plus, *dihalogenurile* MoX_2 și WX_2 apar sub formă *hexameră* M_6X_{12} și conțin cationul $[M_6X_8]^{4+}$ de structură cubică, cunoscut ca *ion metalic cluster* în care cei opt atomi de halogen ocupă vîrfurile cubului, iar cei 6 atomi de metal ocupă centrele fețelor.

Halogenurile în trepte de oxidare superioară sînt compuși volatili ușor hidrolizabili formînd oxihalogenuri:

MO_2X_2 unde: M = Cr, Mo, W

MOX_4 unde: M = Mo, W

$MOCl_3$ unde: M = Cr, Mo, în starea de oxidare 5+.

Cea mai importantă este clorura de cromil, CrO_2Cl_2, un agent puternic de oxidare, ce se obține:

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 6H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 6KHSO_4 + 3H_2O$$

De asemenea, în stare de pulbere reacționează la cald cu oxigenul cu formare de *trioxid de dicrom*, Cr_2O_3 și *trioxid de molibden* (wolfram), MO_3

$$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3$$

$$3M + 3O_2 = 2MO_3$$

Se cunosc și *oxizii bazici* MO, a căror stabilitate scade în seria CrO — WO cît și *dioxizii*, MO_2 și *pentaoxizii*, M_2O_5, obținuți prin reducerea trioxizilor MO_3 cu hidrogen.

Caracterul bazic slăbește odată cu creșterea stării de oxidare: Oxizii MO au *caracter bazic*, M_2O_3 sînt *amfoteri*, iar oxizii MO_2, M_2O_5 și MO_3 sînt *anhidride acide*.

Scanned with OKEN Scanner

Trioxidul de dicrom, Cr_2O_3, este inert chimic (insolubil în apă, acizi sau soluții alcaline). Proprietățile amfotere sînt dovedite prin reacțiile în topitură.

Se topește în alcalii cu formare de cromit, $KCrO_2$

$$Cr_2O_3 + 2KOH = 2KCrO_2 + H_2O$$

dar și în sulfat acid de potasiu, $KHSO_4$, cu formare de sulfat de Cr(III).

$$2KHSO_4 \xrightarrow{t°C} K_2S_2O_7 + H_2O$$

$$Cr_2O_3 + K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

Trioxidul de crom, CrO_3, se obține prin deshidratarea acidului bicromic, $H_2Cr_2O_7$:

$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$

dar trioxizii de molibden și wolfram se obțin prin arderea metalelor în aer sau prăjirea sulfurilor.

În ceea ce privește stabilitatea, CrO_3, prin încălzire, se descompune:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3/2O_2$$

pe cînd trioxizii de molibden și wolfram sublimează fără descompunere.

Deși sînt anhidride acide, numai CrO_3 este solubilă în apă formînd acidul bicromic, cunoscut doar în soluție.

$$2CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7$$

Natura acidă a MO_3 este dovedită prin solubilizarea lor în soluții alcaline formînd molibdații, wolframații.

$$2KOH + MO_3 = K_2MO_4 + H_2O$$

Din soluții, cristalizează molibdații (wolframații) care conțin ionii MO_4^{2-}, ioni care se mențin și în soluții alcaline puternice.

Prin reducerea blîndă a unor suspensii apoase de MO_3 sau a unor soluții acidulate de molibdați (wolframați), de exemplu cu SO_2, H_2S, Sn(II), rezultă așa-numitul albastru de molibden (de wolfram), care conțin o serie de oxizi cu compoziție între M_2O_5 și MO_3.

Izopoliacizii și heteropoliacizii. O caracteristică importantă a chimiei molibdenului și wolframului este formarea unui număr mare de *acizi polimolibdenici, poliwolframici*. Sărurile lor se numesc *polimolibdați, poliwolframați*. Se deosebesc două tipuri de poliacizi ai molibdenului (wolframului): *izopoliacizii*, care conțin, în afară de *hidrogen și oxigen numai molibden* (*wolfram*) și *heteropoliacizii*, care *conțin unul sau doi atomi ai altui element* (P, Si, As, Ge) în afară de Mo(W), O, H. Toți polianionii conțin grupe octaedrice de MO_6 unite prin muchii și fețe.

Izopoliacizii rezultă prin acidularea soluțiilor de molibdați (wolframați). *Formarea izopoliacizilor* comportă *două etape*: *protonarea* urmată de *eliminarea de apă* (policondensarea)

$$MO_4^{2-} + H^+ = MO_3OH^-$$

$$2MO_3OH^- = M_2O_7^{2-} + H_2O$$

Pentru crom, policondensarea se oprește la formarea de dicromat, dar la molibden și în special la wolfram este foarte avansată. Astfel, la $pH = 6$ s-a semnalat anionul paramolibdat, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, iar la pH și mai acid se formează octomolibdații $[Mo_8O_{26}]^{4-}$.

Dintre speciile de izopoliwolframați, cea mai importantă este parawolframatul, $[W_{12}O_{41}]^{10-}$ care prin hidroliză lentă trece în parawolframatul, $[HW_6O_{21}]^{5-}$. Parawolframații trec prin acidulare în metawolframați $[W_{12}O_{39}]^{6-}$.

Scanned with OKEN Scanner

Heteropolicompușii rezultă la acidularea unei soluții de molibdat (wolframat) care mai conține și alți oxoanioni, de exemplu PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}, BO_3^{3-}. Sînt de tipul $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$, $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ acidul 12-molibdenfosforic, acidul 12-molibdensilicic, respectiv acidul fosfowolframic. Heteropolicompușii (acizii și sărurile lor) sînt greu solubili în apă și sînt descompuși de bazele tari.

11.9.5. GRUPA VII B DIN SISTEMUL PERIODIC

Grupa VII B cuprinde elementele *mangan, technețiu și reniu,* elemente *tranziționale,* cu configurația electronică a stratului de valență: $(n-1)\,d^5\,ns^2$. Toate trei elementele, dar în special manganul *funcționează într-o mare varietate de stări de oxidare* cuprinse între (II) și (VII), fiecare stare de oxidare fiind caracterizată printr-o culoare. Manganul are tendința de a funcționa în stări de oxidare joase, starea de oxidare (II) fiind cea mai stabilă, deși există compuși stabili ai Mn(IV) și Mn(VII) și destul de stabili în starea de oxidare (III) și (VI). La technețiu și reniu starea de oxidare cea mai stabilă este (VII), cu toate că se cunosc compuși stabili în stările de oxidare (IV) și (VI). Din acest punct de vedere ca și prin alte proprietăți manganul se deosebește de technețiu și reniu care sînt mult mai asemănători în ansamblul proprietăților, deși nu așa de marcant ca la ultimele două elemente din grupele IV $B \rightarrow$ $\rightarrow$ VI B.

Manganul se aseamănă mai mult cu elementele vecine din perioadă (cromul și fierul). Asemănarea acestor elemente cu cele din grupa VII A se manifestă numai în starea de oxidare superioară (VII), formînd compuși de tipul M_2O_7, M^IMO_4. *Permanganații,* M^IMnO_4 și *perrenații* sînt *izomorfi cu perclorații* M^IClO_4.

Technețiu și reniu sînt singurele metale tranziționale care *formează hidruri complexe,* $M^I_2MH_9$, ce pot fi izolate din soluție apoasă.

Unele constante fizice ale metalelor Mn, Tc și Re sînt date în tabelul 11.23.

Tabelul 11.23

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa VII B

Element		*Mangan*	*Technețiu*	*Reniu*
Simbol		Mn	Tc	Re
Configurația electronică		[Ar] $3d^5\,4s^2$	[Kr] $4d^5\,5s^2$	[Xe] $4f^{14}\,5d^5\,6s^2$
$\overline{X}$		1,5	1,9	1,9
I(eV)	I_1	7,43	7,28	7,87
	I_2	15,46	15,26	16,60
$E°$(V)	M^{2+}/M	— 1,05	— 0,24	—
	MO_2/M	—	+0,27	+ 0,25
	MO_4^-/M	+ 0,79	+ 0,47	+ 0,34
r_{at} (Å)		1,268	1,368	1,37
$p \cdot t$ (°C)		1260	2150	3180
$p \cdot f$ (°C)		2150	—	5630
Clark (%)		0,085	—	$1 \cdot 10^{-7}$

Scanned with OKEN Scanner

Stare naturală, obținere. *Manganul* este mult răspîndit în natură. Se găsește *în roci silicioase, alături de fier*, pe care îl substituie izomorf. Dintre mineralele de mangan, cele mai importante sînt *piroluzita*, MnO_2, *psilomelanul*, MnO_2nH_2O, *braunita*, Mn_2O_3, *manganita*, $MnO(OH)$, *hausmanita*, Mn_3O_4, *rodocrozita*, $MnCO_3$, *rodonita* $MnSiO_3$. *Technețiul* există *în natură* numai *ca urme* provenite din fisiunea spontană a uraniului. A fost obținut în laborator din soluțiile reziduale ale produșilor de fisiune ai uraniului sub forma izotopului 99 Tc, izotopul cu perioada de înjumătățire mai mare. *Reniul* este un element *foarte rar* răspîndit *în natură*. În urme se găsește în *molibdenită* și *în platină nativă* sub formă de *aliaj*, sau în *minerale de cupru* sub formă de ReS_2.

Manganul se obține prin *aluminotermie din piroluzită* care prin încălzire trece în Mn_3O_4 sau direct din Mn_3O_4

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

sau prin *electroliza unei soluții apoase de* $MnSO_4$.

Reniul se obține ca *subprodus în metalurgia cuprului* sau molibdenului sau prin *reducerea perrenatului de amoniu* cu hidrogen

$$2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 2Re + N_2 + 8H_2O$$

Proprietățile elementelor și ale compușilor lor. Sînt *metale tipice, albe-argintii, grele, paramagnetice, cu temperaturi de topire și fierbere ridicate. Manganul pur* este *dur* și *casant*, impurificat cu siliciu devine foarte rar. Reniul în stare compactă, foarte asemănător platinei, este moale și ductil, dar în stare de pulbere este foarte dur.

Activitatea chimică scade de la mangan la reniu. Manganul este ușor *atacat de acizi diluanți* (HCl, H_2SO_4) cu degajare de hidrogen și formare de săruri ale Mn(II). *Technețiul și reniul* sînt *atacați* numai *de acizi oxidanți puternici* cu formare de acid, HMO_4, corespunzător stării de oxidare M(VII) (acidul pertechnic, perrenic) sau *de topituri alcaline oxidante.*

$$3M + 7HNO_3 = 3HMO_4 + 7NO + 2H_2O$$

În *stare compactă, manganul metal activ*, este ușor oxidat în aer sau de acizi oxidanți concentrați, dar oxidarea este superficială deoarece se formează un strat protector de oxid. *În stare de pulbere*, la temperaturi ridicate, *cele trei metale reacționează cu oxigenul, halogenii, sulful, azotul*, formînd compuși corespunzători în stările de oxidare caracteristice. Astfel, manganul cu oxigenul formează Mn_3O_4, cu *halogenii—dihalogenurile* MnX_2, cu *sulful — sulfura* de mangan, MnS, cu *azotul — azotura*, Mn_3N_2. *Technețiu și reniu* formează însă *heptaoxizii*, M_2O_7, *disulfurile*, MS_2 și *halogenurile* în stări de oxidare superioare în funcție de puterea oxidantă a halogenului:

$$Re + 3F_2 = ReF_6 \quad \text{(La presiune atmosferică)}$$

$$2Re + 7F_2 = 2ReF_7 \quad \text{(La presiune scăzută)}$$

$$2Re + 5Cl_2 = 2ReCl_5$$

$$2Re + 3Br_2 = 2ReBr_3$$

Pe lîngă produșii de ardere, se cunosc pentru mangan și oxizii MnO, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_2O_7 și dioxizii MO_2 și trioxizii MO_3 pentru technețiu și reniu.

Caracterul bazic al oxizilor scade pe măsură ce crește starea de oxidare. De exemplu, oxidul de mangan, MnO și trioxidul de dimangan, Mn_2O_3 sînt

Scanned with OKEN Scanner

oxizi bazici, dioxizii MO_2 sînt amfoteri, iar trioxizii MO_3 și heptaoxizii, M_2O_7 sînt anhidride acide.

Oxidul de mangan, MnO, se obține prin descomp unerea carbonatului, $MnCO_3$, oxalatului, MnC_2O_4. Următorii trei oxizi (Mn_2O_3, MnO_2 și Mn_3O_4) sînt produșii de oxidare ai MnO în funcție de temperatură

$$MnO \xrightarrow{200-300^\circ C} Mn_2O_3 \xrightarrow{550-900^\circ C} MnO_2 \xrightarrow{900-1\,100^\circ C} Mn_3O_4$$

Heptaoxidul de dimangan, Mn_2O_7 se obține din permanganat prin tratare cu acid sulfuric concentrat.

$$2\,KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Starea de oxidare (II) este caracteristică manganului.

Combinațiile manganului (II) sînt *numeroase, foarte diferite,* ușor de obținut prin acțiunea diferiților acizi asupra MnO sau $MnCO_3$. În general sînt de *culoare roz* deschis și în soluție apoasă disociază în ioni Mn^{2+}. Compușii Mn(II) sînt ușor oxidați la diferitele stări de oxidare în funcție de *p*H. Astfel, în mediu puternic acid oxidarea merge pînă la starea de oxidare maximă (VII). Soluțiile incolore ale sărurilor Mn(II) trec în violet, datorită acidului permanganic:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O$$

În mediu alcalin puternic, în topitură, oxidarea se oprește la starea de oxidare (VI). Se obțin manganați de culoare verde:

$$3MnSO_4 + 2KClO_3 + 12KOH = 3K_2MnO_4 + 2KCl + 3K_2SO_4 + 6H_2O$$

În mediu neutru, slab alcalin sau slab acid se oxidează parțial la starea (III). Apar precipitate de culoare brună caracteristică acestei stări de oxidare.

$$3Mn(OH)_2 + 2O_2 = Mn^{II}Mn_2^{III}O_4 + 6H_2O$$

În starea de oxidare (IV) se cunosc compușii: MO_2(M = Mn, Te, Re), MnF_4 și MX_4(M = Tc și Re), halogenuri complexe de tipul $M_2^IMnF_6$ și M_2MX_6(X = F, Cl pentru M = Tc, Re) și sărurile oxigenate de tipul $M_2^IMO_3$ (manganit, technit, renit). Compușii Tc(IV) sînt mai stabili decît compușii corespunzători ai Mn(IV) și Re(IV). Dioxizii au caracter amfoter. Caracterul amfoter este manifestat prin reacțiile cu oxizii bazici și cu acizii. De exemplu:

$$MnO_2 + CaO = CaMnO_3$$

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$$

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

Starea de oxidare (VI) nu este caracteristică Mn, iar de la Re și Tc se cunosc puțini compuși stabili ca: halogenuri MX_6 pentru X = F, Cl, trioxizii, MO_3; oxihalogenuri $ReOX_4$ (X = F, Cl) și compușii de tipul $M_2^IMO_4$ (manganați, technetați, renați) de culoare verde închis.

Halogenurile și oxihalogenurile au caracter acid (reacționează cu fluoruri alcaline și sînt descompuse de apă):

$$ReF_6 + 2NaF = Na_2ReF_8$$

$$3TcF_6 + 10H_2O = 2HTcO_4 + TcO_2 + 18HF$$

Trioxizii MO_3 nu reacționează cu acizii sau apă, în alcalii disproporționează:

$$3ReO_3 + 4KOH = \underset{\textit{Perrenat}}{2KReO_4} + \underset{\textit{Renit}}{K_2ReO_3} + 2H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Compușii $M^{I}_{2}MO_4$ se obțin prin topitură alcalină oxidantă a compușilor în stări de oxidare inferioare:

$$MnSO_4 + 2Na_2CO_3 + 2KNO_3 = Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + 2CO_2 + Na_2SO_4$$

În soluție sînt stabili numai în mediu puternic alcalin, altfel se descompun prin disproporționare:

$$3K_2MO_4 + 2H_2O = 2\ KMO_4 + MO_2 + 4KOH$$

Au caracter oxidant, care scade de la manganat la renat. K_2MnO_4 este oxidat de oxidanți mai puternici, dar renații și technetații, chiar de aer:

$$K_2MnO_4 + 1/2Cl_2 = KMnO_4 + KCl$$

$$4K_2MO_4 + O_2 + 2H_2O = 4KMO_4 + 4KOH$$

În stare de oxidare (VII), stabilitatea compușilor crește în seria Mn(VII)—Re(VII). Astfel, de la mangan se cunosc, Mn_2O_7, oxifluorura MnO_3F și permanganații $M^{I}MnO_4$, în timp ce de la reniu se cunosc: ReF_7, Re_2O_7, Re_2S_7, ReO_3X(X=F, Cl, Br), fluoruri complexe M_2ReF_9 și perrenați, $M^{I}ReO_4$.

Oxizii M_2O_7, *halogenurile* MF_7 și oxifluorurile au caracter acid:

$$M_2O_7 + H_2O = 2HMO_4$$

$$MO_3F + H_2O = HMO_4 + HF$$

$$ReF_7 + 2NaF = Na_2ReF_9$$

Oxizii, M_2O_7, sînt compuși volatili cu structuri moleculare, stabilitatea scade de la Mn la Re. Exemplu: Mn_2O_7 distilă la 6°C dar se descompune cu explozie la 10°C

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2$$

Acizii permanganic, $HMnO_4$ și perrenic, $HReO_4$, nu se cunosc în stare liberă ci numai în soluții de culoare violetă, respectiv galben pai; dar acidul pertechnic, $HTcO_4$, s-a izolat ca un solid roșu. Sărurile lor se numesc permanganat, pertechnetat, perrenat și conțin ionul MO_4^-. Sînt acizi puternici, tăria lor scade de la $HMnO_4$ la $HReO_4$. Sînt oxidanți puternici.

11.9.6. GRUPA VIII B DIN SISTEMUL PERIODIC

Grupa VIII B, în forma scurtă a sistemului periodic, cuprinde nouă elemente, cunoscute ca cele trei *triade ale lui* M e n d e l e e v :

Prima triadă: *fier, cobalt, nichel.*
Triada a doua: *ruteniu, rodiu, paladiu.*
Triada a treia: *osmiu, iridiu, platina.*

În forma lungă a sistemului periodic, Fe, Co și Ni sînt primele elemente ale grupelor VIII *B*, IX *B*, respectiv X *B*.

Prima triadă este cunoscută ca *triada fierului*. Aceste metale fac parte din prima serie tranzițională și în general *se aseamănă cu metalele tranziționale* (3*d*) dar prezintă și unele deosebiri. De obicei, metalele acestei triade, în combinații simple, se găsesc în stările de oxidare 2+, 3+. Spre deosebire de elementele premergătoare în perioadă, V, Cr, Mn, care formează oxoanioni (VO_3^-, CrO_4^{2-}, MnO_4^-) numai pentru fier se cunoaște un oxoanion, ionul ferat, FeO_4^{2-}, dar

foarte nestabil. Cobaltul și nichelul nu formează oxoanioni. Unele constante fizice ale elementelor Fe, Co și Ni sînt date în tabelul 11.24.

Tabelul 11.24

Principalele constante fizice ale elementelor Fe, Co, Ni

Element		*Fier*	*Cobalt*	*Nichel*
Configurația electronică		[Ar] $3d^6\ 4s^2$	[Ar] $3d^7\ 4s^2$	[Ar] $3d^8\ 4s^2$
$\overline{X}$		1,64	1,70	1,75
I (eV)	I_1	7,90	7,86	7,63
	I_2	16,18	17,05	18,15
	I_3	30,64	33,49	35,16
	I_4	57,10	53,00	56,00
E^0, (V)	M^{2+}/M	− 0,44	− 0,28	− 0,25
	M^{3+}/M^{2+}	+ 0,77	+ 1,84	+ 1,9
Raza metalică, (Å)		1,26	1,25	1,24
r_{at} (Å)		1,17	1,16	1,15
r_i (Å)	$r_{M^{2+}}$	0,74	0,72	0,69
	$r_{M^{3+}}$	0,64	0,63	0,62
$p \cdot t$ (°C)		1528	1490	1455
$p \cdot f$ (°C)		3070	2900	2730
Clark (%)		4,7	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Ultimele două triade alcătuiesc *grupa metalelor platinice, metale tranziționale* 4*d*, respectiv 5*d*. Asemănarea dintre aceste elemente este foarte mare atît din punct de vedere fizic cît și chimic. Asemănarea este o consecință a structurii electronice similare, a mărimii razei atomice, care variază foarte puțin (tabelul 11.25).

Clasificarea elementelor în triade este justificată deci, de asemănările pe orizontală între cele trei elemente aparținînd fiecărei triade. Există unele asemănări și pe verticală. De exemplu, elementele Fe, Ru, Os formează metalcarbonili de același tip $M(CO)_5$ și $M_2(CO)_9$, sau Ni se aseamănă cu Pd și Pt în ceea ce privește afinitatea mică față de oxigen și afinitatea mai accentuată pentru sulf.

Asemănările pe verticală se manifestă și în exteriorul grupei VIII *B*. Astfel, Fe, Ru, Os se aseamănă cu subgrupa manganului în ceea ce privește variația stărilor de oxidare, raze atomice apropiate ceea ce determină izomorfismul unor compuși ai Fe^{2+} și Mn^{2+} (explicîndu-se astfel prezența Fe și Mn în unele minerale). De asemenea, reniu se găsește împreună cu osmiu și iridiu în scoarța pămîntului. Ca și manganul și reniul, elementele Fe, Ru și Os formează combinații de tipul $M_2^{I}M^{VI}O_4$, dar ionul ferat FeO_4^{2-} este mai stabil decît ionul man-

Principalele constante fizice ale elementelor platinice

Elementul		Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Configurație electronică		[Kr]$4d^7 5s^1$	[Kr] $4d^9 5s^1$	[Kr] $4d^{10} 5s^0$	[Xe] $5d^6 6s^2$	[Xe] $5d^7\ 6s^2$	[Xe] $5d^9\ 6s^1$
$\overline{X}$		1,42	1,45	1,35	1,52	1,55	1,44
I(eV)	I_1	7,36	7,46	8,33	8,70	9,20	9,00
	I_2	16,76	18,07	19,42	15,00	16,00	18,56
	I_3	28,46	31,05	32,92	25,00	27,00	28,55
	I_4	46,52	45,63	48,77	40,00	39,00	41,13
	I_5	62,90	66,70	65,60	54,00	57,00	54,80
	I_6	80,60	85,20	89,90	68,00	72,00	75,30
$E°$(V)	M^{2+}/M	+ 0,45	+ 0,60	+ 1,0	+ 0,85	+ 1,1	+ 1,20
	M^{3+}/M	—	+ 0,70	—	—	+ 1,0	—
	M^{4+}/M	—	—	—	—	—	0,68
$r_{at.}$ (Å)		1,34	1,34	1,37	1,35	1,36	1,39
r_i (Å)	$r_{M^{2+}}$	—	—	0,80	—	—	0,80
	$r_{M^{3+}}$	—	0,68	—	—	—	—
	$r_{M^{4+}}$	0,65	—	0,65	0,66	0,66	0,65
Densitate ($g.cm^{-3}$)		12,30	12,42	11,97	22,70	22,65	21,45
$P \cdot t$ (°C)		2310	1960	1552	3050	2443	1769
$P \cdot f$ (°C)		3727	3729	3127	4230	4130	3827
Clark (%)		$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$

ganat MnO_4^{2-} în timp ce ionii rutenat, RuO_4^{2-} și osmat, OsO_4^{2-} sînt mai stabili decît ionul technetat TcO_4^{2-}, respectiv renat, ReO_4^{2-}.

Se observă asemănare și între Ni, Pd, Pt și elementele din subgrupa cuprului. De exemplu, nichelul se găsește în minerale sub formă de sulfuri împreună cu cupru, iar paladiu și platina apar împreună cu argintul și aurul. Paladiul și platina au caracter de metal nobil ca și argintul și aurul.

Cu toate aceste asemănări, deosebirile dintre chimia fierului, cobaltului și nichelului și chimia celor șase metale platinice justifică clasificarea lor în triada fierului și subgrupa metalelor platinice. În plus, în subgrupa metalelor platinice elementele se aseamănă — două cîte două pe coloană formînd diadele.

Ru Rh Pd

Os Ir Pt

Scanned with OKEN Scanner

Starea naturală și proprietățile elementelor și ale compușilor lor

Fierul este metalul *cel mai răspîndit în natură*. În ordinea abundenței este al patrulea element. Apare *combinat* sub formă de *oxizi, carbonat, sulfuri*: *hematita*, Fe_2O_3 de culoare roșie și structură fibroasă, *oligistul*, Fe_2O_3 roșu cristalizat, *limonita*, FeOOH, *magnetita*, Fe_3O_4, *sideroza*, $FeCO_3$ și *pirita*, FeS_2.

Cobaltul puțin răspîndit, apare sub formă de arseniuri: *smaltina*, $CoAs_2$ și *cobaltina*, CoAsS.

Nichelul se găsește în natură de obicei *împreună cu arseniul, stibiul și sulful*: *milerit*, NiS, *nichelina*, NiAs și *gersdorfit*, NiAsS.

Fierul, cobaltul și nichelul sînt metale *albe argintii, feromagnetice*. Își pierd feromagnetismul la temperaturi ridicate (769°C pentru Fe, 1150°C pentru Co și 353°C pentru nichel).

Sînt metale *maleabile și ductile*; nichelul este extrem de maleabil.

În absența aerului, fierul nu este atacat de apă, deoarece se formează un strat protector aderent de oxid. *În aer umed*, sub acțiunea CO_2 atmosferic, are loc *ruginirea fierului*; se formează oxo-hidroxidul, FeO(OH) sub forma unei pelicule neaderente; fenomenul de oxidare progresează spre interior.

La temperatură obișnuită Co și Ni sînt stabili la aer și umiditate. Nichelul *este foarte rezistent față de agenții atmosferici*, de aceea obiectele de oțel, alamă sînt nichelate.

Fierul se combină ușor la cald cu halogenii, *formînd trihalogenuri*, FeX_3, cu sulful, formînd *sulfura* FeS. Se combină ușor *cu carbonul* formînd *aliaje* cu aplicații practice (*fontă, oțel*).

Cobaltul și nichelul la temperaturi ridicate *se combină cu halogenii, carbonul, fosforul, arseniul, sulful*. Nu se combină direct cu hidrogenul și azotul. Cele trei metale sînt atacate de acizii minerali diluați (HCl, H_2SO_4) cu formare de hidrogen:

$$M + HCl = MCl_2 + H_2$$

În cazul fierului, are loc o oxidare parțială la compusul corespunzător al Fe(III).

Toate cele trei metale sînt pasivate de HNO_3 concentrat. Fierul se pasivează și în H_2SO_4 concentrat.

Starea de oxidare (II) este foarte comună pentru Fe, Co și Ni. De asemenea, starea de oxidare (III) este destul de comună. Ionul Fe^{3+} este un acceptor de electron ($E^\circ = 0{,}77$ V). Sărurile Fe(III) sînt ușor hidrolizate. Culoarea brună a soluțiilor lor apoase se datorește ionului $Fe(OH)^{2+}$.

Ionul Co^{3+} este un agent oxidant mult mai puternic ($E^\circ = 1{,}84$ V) decît Fe^{3+}. Sărurile simple ale Co(III) se obțin foarte greu deoarece ele eliberează oxigenul din apă și se reduc la Co(II) mai stabil. Ionul Co^{3+} se stabilizează însă în combinații complexe.

Stările de oxidare (IV) și (V) sînt neimportante, deși Ni(IV) se întîlnește în NiO_2 și s-au semnalat unele combinații complexe ale Fe(IV). În ferat, M_2FeO_4, fierul are sarcină formală 6+. Ferații se obțin prin oxidarea $Fe(OH)_3$ cu hipoclorit în mediu alcalin:

$$2Fe(OH)_3 + 3NaOCl + 4NaOH = 2Na_2FeO_4 + 3NaCl + 5H_2O$$

Elementele Fe, Co, Ni formează halogenuri MX_2 anhidre și hidratate pentru $X = F \rightarrow I$.

Scanned with OKEN Scanner

Dihalogenurile fierului nu se pot obține direct, deoarece halogenii (Cl_2, Br_2) au caracter oxidant:

$$2Fe + 3X_2 = 2FeCl_3$$

Halogenurile hidratate, $MX_2 \cdot 6H_2O$ se obțin prin dizolvarea și evaporarea soluțiilor dihalogenurilor.

Se cunosc *oxizii*: MO unde M = Fe, Co, Ni, *trioxidul de difier*, Fe_2O_3, *oxizii* M_3O_4 pentru M = Fe, Co și *oxihidroxizii* MOOH (M = Fe, Ni). Oxizii MO, se obțin prin descompunerea termică a oxalaților, azotaților. Prin oxidare trec în trioxid, M_2O_3.

$$FeO + O_2 = Fe_2O_3$$

Hidroxizii $M(OH)_2$ și $M(OH)_3$ rezultă prin tratarea unei soluții de sare M^{2+} sau M^{3+} cu un hidroxid alcalin sub formă de precipitate diferit colorate: $Fe(OH)_2$ alb; $Fe(OH)_3$ brun; $Co(OH)_2$ apare în două modificații, roz și albastru, $Ni(OH)_2$, verde.

Hidroxizii sînt solubili în acizi minerali.

Oxizii M_3O_4 sînt oxizi de *tip spinelic*. De exemplu Fe_3O_4 se poate scrie: $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$.

Se cunosc *monosulfurile* MS și *disulfurile* MS_2. Pentru *fier* se cunoaște și *trisulfura*, Fe_2S_3. Monosulfurile se obțin direct din elemente

$$M + S = MS$$

sau prin precipitarea soluțiilor sărurilor M(II) în mediu slab bazic cu $(NH_4)_2S$.

Trisulfura de difer, Fe_2S_3, se obține prin precipitarea soluțiilor compușilor de Fe(III) cu H_2S sau prin topirea FeS cu sulf.

Disulfurile, MS_2, se obțin prin topirea cu sulf a combinațiilor oxigenate.

Disulfurile cristalizează în rețele de tip NaCl. Pozițiile ionilor de clor fiind ocupate de (grupele diatomice S_2^{2-}, iar pozițiile ionului Na^+ de ionii metalici M^{2+}.

Fe, Co și Ni formează săruri ale oxoacizilor funcționînd în starea de oxidare (II), iar fierul și în starea de oxidare (III).

Astfel, se cunosc *sulfații* $MSO_4\ 7H_2O$; *sarea* M o h r, sulfatul dublu de fier și amoniu, $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4\ 6H_2O$; $Fe_2(SO_4)_3$ și alaunii de fier $MFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Se cunosc *azotații simpli* $Co(NO_3)_2\ 6H_2O$ dar *și complecși, hexanitrocobaltiat* $Na_3\ [Co(NO_2)_6]$ *carbonați, fosfați*.

Fe, Co și Ni formează *combinații complexe* funcționînd în starea de oxidare (II) sau (III).

De exemplu: $M[FeCl_4]$, $M_3[CoX_6]$ $[Co(NH_3)_6]\ Cl_3$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $M_3[M^{III}(CN)_6]$ și $M^I_4[M^{II}(CN)_6]$, unde M = Fe, CO, Ni.

11.9.6.2. Subgrupa metalelor platinice

Starea naturală și proprietățile elementelor și ale compușilor lor. Metalele platinice Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, deoarece se găsesc aproape întotdeauna împreună, se numesc și *mina de platină*. Apar *în stare nativă împreună* cu mici cantități de Fe, Cu, Au sub formă de granule de greutăți cuprinse între cîteva miligrame pînă la cîteva kilograme, dispersate într-un silicat (olivină, piroxeni). În aceste granule de obicei, predomină platina, iar rodiul se găsește în cantitatea cea mai mică. *Osmoiridiu* este un *aliaj natural de osmiu și iridiu*.

Mineralele de metale platinice sînt foarte rare. De exemplu: *sperlită*, $PtAs_2$, *cooperita*, PtS, *bragita, sulfura polimetalică* (Pt, Pd, Ni)S.

Scanned with OKEN Scanner

Separarea metalelor platinice este foarte laborioasă și dificilă. Pentru separare se folosesc proprietățile acestor metale și îndeosebi capacitatea lor de a forma combinații complexe.

După densitate, metalele platinice se împart în *metale platinice ușoare* Ru, Rh, Pd cu densitate în jur de 12 și *metale platinice grele*, Os, Ir, Pt cu densități în jur de 22.

În general, metalele platinice sînt relativ *nereactive*. Numai Pd și Pt sînt mai reactive. Ru, Rh, Ir nu sînt atacate nici chiar de apa regală. Pd, Pt și Os sînt atacate de apa regală, Pd chiar și de HNO_3 concentrat. Comportarea față de apa regală stă la baza separării metalelor platinice din „mina de platină".

În stare fin divizată metalele platinice au acțiune catalitică. De asemenea și aliajele lor (Pt-Rh) au acțiune catalitică.

Pd și Pt au capacitatea de a absorbi volume mari de hidrogen pe care îl cedează ușor prin încălzire în vid.

Numai la temperaturi ridicate, metalele platinice reacționează cu halogenii, oxigen, sulf, fosfor.

În general pentru metalele platinice nu este caracteristică formarea de săruri ale oxoacizilor totuși de la paladiu și platină se cunosc o serie de săruri ale oxoacizilor ce conțin anioni NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}. De exemplu, *azotatul de paladiu*, $Pd(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, obținut prin dizolvarea Pd în HNO_3, *nitrocompușii* $M_2^I[M(NO_2)_4]$ unde M = Pd(II), Pt(II) sau *sulfatul platinei* (IV), $Pt(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

11.9.7. SUBGRUPA I B DIN SISTEMUL PERIODIC

Elementele cupru, argint și aur alcătuiesc grupa *IB*. În stare atomică, configurația electronică a stratului de valență este de forma $(n-1)\ d^{10}\ ns^1$, configurație realizată prin alunecarea unui electron *s* în subnivelul *d* (tabelul 11.26). Structura de 18 electroni realizată prin această alunecare încă nu este stabilizată așa că unul sau doi din electronii *d* pot participa la formarea de legături chimice. Din aceste motive elementele grupei prezintă pe lîngă starea de oxidare (I), realizată prin ionizarea electronului *s* și stări de oxidare (II) și (III): Cu (I, II, III); Ag (I, II) și Au (I, III).

Deși starea de oxidare (I) este comună, ea este caracteristică argintului, deoarece configurația d^{10} s-a realizat încă de la paladiu, elementul care precede argintul și în consecință este mai stabilă. Compușii conținînd Ag(II) sînt mult mai instabili, decît compușii Cu(II). Se cunosc: *oxidul* AgO, *fluorura*, AgF_2 și unele *combinații complexe*.

Starea de oxidare (II) este caracteristică cuprului în soluție apoasă; stabilitatea relativă a stărilor de oxidare (I) și (II) depinzînd de natura mediului. În starea solidă sînt mai stabili compușii Cu(I) care au energii de rețea mai mari decît compușii Cu(II). În soluție apoasă sînt mai stabili compușii de cupru (II), datorită energiei lor de hidratare mai mare decît cea a compușilor Cu(I). Compușii solubili ai Cu(I) disproporționează:

$$2Cu^+(aq) \rightarrow Cu + Cu^{2+}(aq)$$

Compușii conținînd Cu(III) sînt instabili și au un puternic caracter oxidant. De exemplu, Cu_2O_3 oxidează chiar acidul clorhidric la clor.

$$Cu_2O_3 + 6HCl = 2CuCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

Starea de oxidare (III) se stabilizează la aur, fiind caracteristică. Combinațiile Au(I) sînt instabile disproporționînd:

$$3Au^+(aq) \rightarrow 2Au + Au^{3+}(aq)$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11.26

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa I B

Elementul		Cu	Ag	Au
Configurația electronică		$[Ar]3d^{10}\ 4s^1$	$[Kr]4d^{10}\ 5s^1$	$[Xe]4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^1$
$\overline{X}$		1,9	1,9	1,4
I(eV)	I_1	7,72	7,87	9,22
	I_2	20,29	21,58	20,50
	I_3	36,83	34,82	39,46
$E°$(V)	M^+/M	+ 0,52	+ 0,80	+ 1,70
	M^{2+}/M	+ 0,34	+ 1,39	—
	M^{3+}/M	—	—	+ 1,50
r_{at} (Å)		1,28	1,43	1,44
r_{M^+}		0,96	1,26	1,37
$p \cdot t$ (°C)		1083	961	1063
$p \cdot f$ (°C)		2310	1950	2600
Clark (%)		$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$

Stare naturală și obținere. Cele trei metale pot apărea în *stare nativă* sau în *combinații*, de obicei sub formă de *sulfuri, telururi.*

Cuprul se găsește destul de rar în stare nativă, obișnuit se găsește în sulfuri: *calcozina*, Cu_2S; *covelina* CuS; *calcopirita* $CuFeS_2$; oxizi: cuprit Cu_2O, sau carbonați bazici: malachita, $CuCO_3\ Cu(OH)_2$ și azurita, $2CuCO_3\ Cu(OH)_2$. Oxizii și carbonații sînt considerați produșii de degradare chimică a sulfurilor primare.

Argintul și aurul se găsesc sub *formă nativă* întotdeauna împreună cît și în unele *minerale sulfuroase* ale metalelor neferoase, plumb, zinc, cupru. *Mineralele mai importante ale argintului* sînt: *argentita*, Ag_2S; *galena argentiferă*, $PbS + Ag(Ag_2S)$; *kerargerita*, AgCl; *hesita*, Ag_2Te. *Aurul* apare exclusiv nativ dar se cunosc și unele *telururi* ca de exemplu *sylvanita* $AuAgTe_4$.

Principala sursă pentru obținerea cuprului sînt calcopiritele. Prin prăjirea calcopiritei în prezență de dioxid de siliciu pentru a zgurifica FeS, urmată de reducere, se obține cuprul brut.

Cuprul pur se obține prin rafinarea electrolitică a cuprului brut. Argintul și aurul prezenți în cupru brut, se separă ca nămol anodic.

Argintul și aurul în stare nativă sau sub formă de combinații se extrag din minereuri fin divizate prin cianurare în prezența aerului ca oxidant:

$$4Au + 16NaCN + 6H_2O + 3O_2 = 4Na[Au(CN)_4] + 12NaOH$$

$$Ag_2S + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin reducere cu zinc se obțin metalele:

$$2Na[Au(CN)_4] + 3Zn + 4NaCN = 2Au + 3Na_2[Zn(CN)_4]$$

$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn = 2Ag + Na_2[Zn(CN)_4]$$

Proprietățile elementelor și ale compușilor lor. Sînt *metale cu temperaturi de topire înalte și excepțional de maleabile. Aurul* este *cel mai maleabil metal. Cuprul și aurul* sînt singurele *metale colorate* (cuprul roșu și aurul galben), *argintul* este *alb*. Toate cele trei metale se caracterizează printr-o *conductibilitate termică și electrică deosebite.*

Activitatea chimică scade odată cu creșterea masei atomice. Cuprul reacționează ușor cu halogenii, argintul numai prin încălzire. Numai *cuprul reacționează direct cu oxigenul*; în aer umed rezultă *carbonatul bazic de cupru* de culoare verde. *Cuprul și argintul* reacționează *direct cu sulful.* Sînt elemente cu mare afinitate pentru sulf, ceea ce explică apariția lor în natură sub formă de *sulfuri. În seria tensiunilor,* urmînd *după hidrogen* pot fi solubilizate numai de acizi oxidanți, care le oxidează întîi la oxid și apoi le trec în sarea respectivă. *Cuprul și argintul se dizolvă* în HNO_3, H_2SO_4 concentrat:

$$3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O$$

$$3CuO + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Aurul se dizolvă însă numai în apă regală (amestec format din 3 părți HCl conc. și o parte HNO_3 conc.) sau amestec de HCl conc. și Cl_2 cu formare de acid tetracloroauric:

$$An + 4HCl + HNO_2 = HAuCl_4 + NO + 2H_2O$$

În mediu alcalin și în absența oxidanților, toate cele trei metale sînt stabile. *Cuprul, aurul și argintul formează* foarte ușor *aliaje* între ele și cu alte metale. De exemplu, aliajele cuprului: *alamele* (Cu, Zn, Pb), *bronzurile* (Cu, Sn, Pb), *aliaj monel* (Cu, Ni) au largi aplicații practice.

Compușii cu halogenii sînt de tipul MX, MX_2 și MX_3. Nu s-au obținut CuF și AuF. Se cunosc însă celelalte monohalogenuri ale cuprului și aurului și toate monohalogenurile argintului. Cu excepția AgF, care este solubilă, toate *halogenurile* MX de obicei *colorate*, sînt *greu solubile în apă, acizi*, dar *solubile în amoniac, soluțiile halogenurilor metalelor alcaline, cianurilor, metalelor alcaline,* cu formare de *combinații complexe solubile.*
De exemplu:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

$$MCl + NaCl = Na[MCl_2]$$

Monohalogenurile de argint se obțin direct din elemente sau prin tratarea soluției $AgNO_3$ cu halogenuri:

$$AgNO_3 + NaX = AgX + NaNO_3$$

Monohalogenurile de cupru și aur se obțin prin reducerea halogenurilor superioare (CuX_2 respectiv AuX_3) cu metalul respectiv; sînt ușor oxidate de aer, la formele stabile CuX_2 respectiv AuX_3.

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl$$

$$2CuCl + 1/2O_2 + 2HCl = 2CuCl_2 + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc *dihalogenurile cuprului*, CuX_2 (X = F, Cl, Br) și AgF_2. Iodura de cupru (II), CuI_2, nu se cunoaște. Din reacția sărurilor de Cu(II) cu KI rezultă CuI și se eliberează iod elementar:

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4$$

Dihalogenurile de cupru, CuX_2 formează *cu amoniacul* sau cu soluțiile halogenurilor alcaline, *combinații complexe*:

De exemplu: $[Cu(NH_3)_4]\ Cl_2$; $M^I[CuCl_3]$; $M^I_2[CuCl_4]$.

Dintre *trihalogenurile* MX_3 se cunosc trifluorurile CuF_3 și triclorura și tribromura de aur, $AuCl_3$, $AuBr_3$. Trihalogenurile de aur sînt dimere Au_2X_6 cu structură asemănătoare halogenurilor de aluminiu, Al_2X_6.

Se cunosc *oxizii de tipul* M_2O (E = Cu, Ag, Au), MO (E = Cu, Ag) și *trioxizii* M_2O_3(M = Cu, Au).

Oxizii M_2O ai argintului și aurului se obțin prin tratarea cu hidroxizi alcalini ai sărurilor solubile.

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$$

Hidroxizii AgOH și AuOH sînt așa de *instabili* încît se descompun chiar în momentul formării, din reacție rezultînd oxidul, Ag_2O, respectiv Au_2O.

Oxidul de dicupru, Cu_2O, roșu, se obține prin reducerea soluțiilor sărurilor de cupru (II) în mediu alcalin cu glucoză.

Oxidul de cupru, CuO, negru, se obține chiar prin arderea pulberii de cupru în aer sau prin calcinarea combinațiilor de Cu(II)

$$2Cu(OH)_2 = 2CuO + 2H_2O$$

Oxidul de CuO este un oxid bazic.

Hidroxidul de cupru $Cu(OH)_2$ se obține prin tratarea soluțiilor sărurilor de Cu(II) în hidroxizi alcalini. Este solubil în acizi, dar și în amoniac formînd hidroxidul tetraaminei de cupru, $[Cu(NH_3)_4]\ (OH)_2$ de culoare albastru intens, cunoscut sub numele de *reactivul lui* Schweizer și care are proprietatea de a dizolva celuloza.

Trioxidul de dicupru Cu_2O_3, foarte instabil, roșu brun și *trioxidul de diaur*, stabil, de culoare brună, au un *caracter acid* formînd *cu hidroxizii alcalini cuprați și auroți* ($K\ AuO_2 \cdot 3H_2O$).

$$Cu_2O_3 + 2KOH + 3H_2O = 2K\ [Cu(OH)_4]$$

Cuprul, argintul și aurul au o mare *afinitate pentru elementele calcogene* (S, Se, Te). În natură se găsesc sulfuri, seleniuri și telururi, unele din ele neobținîndu-se pînă în prezent și în laborator. *Calcogenurile de cupru, argint și aur* sînt importante prin proprietățile lor electrice (*semiconductori*).

Se cunosc *sulfurile* M_2S, *seleniurile* M_2Se, și *telururile*, M_2Te, (unde M = = Cu, Ag, Au), obținute direct din elemente sau prin metode speciale. De exemplu, Cu_2S se obține prin prăjirea CuS în curent de hidrogen. Numai pentru cupru se cunosc: sulfura, CuS, seleniura, CuSe și telurura, CuTe, obținute din soluțiile sărurilor de Cu(II) cu hidrogen sulfurat (seleniat) sau telurură alcalină:

$$Cu^{2+} + H_2E = CuS + 2H^+$$

Seleniura de argint este foarte instabilă. Deși în natură există mineralul empresit, AgTe, în laborator încă nu s-a obținut un astfel de compus. Trisulfura de diaur, Au_2S_3, se prezintă sub formă de pulbere neagră. Se obține din soluție de acid tetracloroauric, prin barbotare cu hidrogen sulfurat, H_2S.

Elementele zinc, cadmiu și *mercur* alcătuiesc *grupa II B.* Au în stratul de valență cîte doi electroni ns^2, prin care participă la legăturile chimice. Deoarece orbitalii *d* sînt total ocupați (tabelul 11.27) aceste elemente *nu sînt tranziționale* conform definiției date, totuși elementele zinc, cadmiu și mercur sînt *foarte ase-*

Tabelul 11.27

Principalele constante fizice ale elementelor din grupa II B

Elementul		Zn	Cd	Hg
Configurația electronică		$[Ar]3d^{10}\ 4s^2$	$[Kr]4d^{10}\ 5s^2$	$[Xe]4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$
$\overline{X}$		1,6	1,7	1,9
I(eV)	I_1	9,39	8,99	10,43
	I_2	17,89	16,84	18,65
	I_3	39,66	37,47	34,40
$E°$(V) M^{2+}/M		− 0,762	− 0,402	+ 0,854
r_{at}(Å)		1,38	1,54	1,57
r_{cov}(Å)		1,31	1,48	1,48
$r_{M^{2+}}$(Å)		0,74	0,97	1,10
$P \cdot t$ (°C)		419,4	320,9	−38,89
$P \cdot f$ (°C)		907	767	357
Clark (%)		$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$

mănătoare metalelor tranziționale îndeosebi prin *tendința* lor *de a forma combinații covalente și combinații complexe stabile,* tendință explicată prin configurația de 18 electroni prezentată de ionii lor, M^{2+}, configurație care intensifică acțiunea polarizantă a cationilor lor.

Orbitalii *d* nu participă la legături chimice, deoarece configurația d^{10} a stratului imediat interior este deosebit de stabilă. Valorile celui de al treilea potențial de ionizare sînt foarte mari și nu pot fi acoperite de energii de rețea sau de solvatare. Neparticiparea electronilor *d* la legături se reflectă în temperaturile lor de topire și fierbere mici.

Inerția electronilor $6s^2$ determinată de interpunerea orbitalilor *f* (orbitali cu putere de ecranare mai slabă) între nucleu și electronii de valență influențează chimia mercurului. Inerția electronilor $6s^2$ se reflectă în potențialele de ionizare, care cresc de la Cd la Hg și în consecință *mercurul are tendința să formeze compuși cu caracter covalent mai pronunțat decît zincul sau cadmiul.*

Razele atomice ale cadmiului și mercurului sînt foarte asemănătoare; cu toate acestea, mercurul prezintă particularități care îl depărtează mult de cadmiu sau zinc, ultimele două elemente prezentînd o analogie chimică deosebită. Comportarea chimică deosebită a mercurului față de cea a zincului și

Scanned with OKEN Scanner

cadmiului se poate explica prin potențialele normale de electrod negative pentru zinc și cadmiu și pozitiv pentru mercur, ceea ce conferă mercurului un oarecare caracter de metal seminobil.

Zincul și cadmiul au tendința de a forma ioni M^{2+}, majoritatea *compușilor lor au un caracter predominant ionic*, în timp ce *mercurul formează compuși cu caracter covalent pronunțat*. De exemplu, în soluție apoasă clorura de mercur (II) $HgCl_2$, nu este în stare ionizată, ci se află în stare moleculară.

Mercurul este singurul metal din grupă ce formează două tipuri de combinații: cele ce conțin ionul dinuclear Hg_2^{2+}, și cele ce conțin ionul divalent, Hg^{2+}. Primii compuși sînt diamagnetici. Diamagnetismul lor este o dovadă că nu sînt compuși ai mercurului monovalent, Hg(I), paramagnetic, ci conține ionul dinuclear — $^{+}Hg—Hg^{+}$ — în care apare legătura metal-metal realizată prin punerea în comun a doi electroni. Ionul Hg_2^{2+} este foarte instabil, chimia compușilor săi fiind dominată de următoarea reacție de disproporționare:

$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg + Hg^{2+}$$

Prezența anionilor care formează combinații complexe, sau combinații greu solubile sau foarte puțin disociate cu mercurul (II) favorizează această reacție de disproporționare. Așa se explică de ce prin tratare cu hidroxid alcalin sau hidrogen sulfurat se obține oxidul, HgO, respectiv sulfura, HgS, mai greu solubili.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH = Hg + HgO + H_2O + 2KNO_3$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = Hg + HgS + 2HNO_3$$

Compușii mercurului sînt otrăvitori, cei de zinc și cadmiu nu sînt.

Stare naturală și obținere. *Zincul, cadmiul și mercurul* apar în natură mai ales *sub formă de sulfuri*, dar *mercurul* apare și *nativ* sub formă de picături prinse prin crăpăturile mineralelor de mercur din descompunerea cărora provin.

Principalele *minerale de zinc* sînt *blenda*, modificația cubică a ZnS și *würtzita*, modificația hexagonală. Fierul și cadmiul însoțesc aproape întotdeauna mineralele de zinc ca impurități izomorfe. Prin alterarea blendei se obține smithsonita, $ZnCO_3$ și calamina $Zn_2SiO_4 \cdot ZnCO_3 \cdot H_2O$. Cadmiul însoțește întotdeauna zincul. Mineralul său greenokita, CdS, nu are importanță economică.

Mercurul are un singur mineral important, *cinabru*, HgS.

Zincul și cadmiul se obțin prin prăjirea minereurilor sulfuroase în aer. Metalul se separă prin distilare, după reducerea oxidului cu cărbune.

$$2MS + 3O_2 = 2MO + 2SO_2$$

$$MO + C = M + CO$$

Cadmiul care are punct de fierbere mai mic decît al zincului va distila primul.

Prin prăjirea cinabrului în prezență de aer, rezultă direct Hg și SO_2, deoarece oxidul de mercur, HgO, este instabil termic.

Proprietățile elementelor și ale compușilor lor. Sînt *metale albe argintii, cu puncte de topire și fierbere joase. Mercurul* este *lichid* la temperatura camerei. În aer își pierd luciul datorită formării unui film de oxid protector. *Proprietățile mecanice sînt funcție de temperatură*. De exemplu, zincul este sfărîmicios la temperatura camerei. Încălzit la 100—150°C devine maleabil și ductil; peste 200°C este casant încît poate fi ușor transformat în pulbere. De asemenea, impuritățile îl fac casant.

Scanned with OKEN Scanner

Zincul și cadmiul sînt atacați de acizi diluați (HCl, H_2SO_4) cu formare de hidrogen și sărurile corespunzătoare. *Mercurul* se dizolvă *numai în acizi oxidanți*. În acid azotic concentrat se obține azotatul de mercur (II), dar cu acidul azotic diluat se obține *azotatul mercuros*:

$$Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Zincul este un metal amfoter. Se dizolvă și în hidroxizi cu formare de *zincați*. Cadmiul și mercurul sînt insolubili în hidroxizi.

$$Zn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Nu se combină direct cu hidrogenul, dar se cunosc hidrurile ZnH_2, CdH_2 și HgH_2 obținute indirect, în mediu perfect anhidru.

$$HgI_2 + 2LiAlH_4 = HgH_2 + 2AlH_3 + 2LiI$$

În aer uscat, cele trei metale nu se oxidează, dar *în aer umed se acoperă cu un strat protector subțire de oxid* (MO) *și carbonat bazic* ($ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$) care împiedică oxidarea metalului mai departe. Încălzite puternic în aer, zincul și cadmiul se aprind și ard cu formare de ZnO (galben la cald) și CdO brun. Mercurul încălzit în aer în jur de 350°C se oxidează repede formînd HgO roșu, care la 400°C deja se descompune. Cealaltă modificație, oxidul galben de mercur, HgO, se obține prin tratarea la rece a soluției de $Hg(NO_3)_2$ cu mult hidroxid alcalin. Oxizii MO se obțin și prin prăjirea sulfurilor sau descompunerea termică a carbonaților, azotaților sau hidroxizilor lor.

Hidroxizii $M(OH)_2$ unde M = Zn, Cd se obțin prin tratarea sărurilor solubile de Zn (sau Cd) cu hidroxid alcalin sub formă de precipitate albe. Hidroxidul de mercur, $Hg(OH)_2$, nu s-a putut izola deoarece se descompune spontan în HgO și H_2O.

Hidroxidul de zinc este amfoter. Se dizolvă în hidroxid alcalin cu formare de *combinații complexe solubile*: $K[Zn(OH)_3]$ și $K_2[Zn(OH)_4]$ (trihidroxozincatul de potasiu, respectiv tetrahidroxozincatul).

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4]$$

Hidroxidul de cadmiu are caracter bazic (nu se dizolvă în hidroxizi alcalini). Se dizolvă numai în acizi.

Hidroxizii de zinc și de cadmiu sînt solubili în soluții apoase de amoniac cu formare de amine complexe solubile: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ respectiv $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$

$$Cd(OH)_2 + 6NH_4OH = [Cd(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$

Prin încălzirea oxidului galben de mercur, HgO, cu o soluție apoasă de amoniac se obține o pulbere microcristalină de culoare galbenă numită *baza lui* Millon, $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$, care conține cationul Hg_2N^+. De la *baza lui* Millon derivă numeroase săruri prin înlocuirea grupării OH. Precipitatul brun format de *reactivul* Nessler cu NH_3 se consideră că este iodura derivată de la *baza lui* Millon.

Cu halogenii reacționează diferit. Astfel, zincul se combină încet și numai la umiditate, cadmiul ușor la cald formînd *halogenuri* de tipul MX_2. Mercurul se combină chiar la temperatura camerei cu formare de halogenuri de tipul, Hg_2X_2 și apoi de tipul, HgX_2.

Dintre halogenurile MX_2, *fluorurile sînt ionice*, celelalte halogenuri au un procent mare de legătură covalentă. Halogenurile MX_2 sînt solubile în apă. Clorura de mercur (II), $HgCl_2$, sau sublimatul corosiv și calomelul, Hg_2Cl_2,

Scanned with OKEN Scanner

sînt solubile în apă, dar 99% din moleculele $HgCl_2$ respectiv Hg_2Cl_2 rămîn în stare moleculară.

Se cunosc și *halogenuri complexe* de tipul $M[MX_3]$, $M_2[MX_4]$, $M_3[ZnX_5]$. Nu se formează fluorocomplecși. Tendința de a forma halogenuri complexe este mai accentuată la mercur decît la zinc sau cadmiu.

Halogenurile de cadmiu și mercur prezintă în soluții concentrate fenomenul de autocomplexare. Tendința de autocomplexare este accentuată la ioduri. De exemplu:

$$2CdI_2 \rightleftharpoons Cd\,CdI_4$$

Se formează tetraiodocadmiatul de cadmiu, care conține iodul Cd^{2+} și ionul complex $[CdI_4]^{2-}$.

Compusul Hg_2Cl_2 are proprietăți reducătoare sau oxidante în funcție de condiții.

Față de clor funcționează ca reducător:

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2$$

dar față de clorura de staniu (II) funcționează ca oxidant:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg$$

Zincul, cadmiul și mercurul, în stare de pulbere, reacționează cu sulful, la cald, *formînd sulfuri*, MS.

Sulfurile, MS, se pot obține și prin precipitarea sărurilor solubile de Zn, Cd, Hg cu H_2S în mediu acid.

Sulfura de zinc, albă și sulfura de cadmiu, galbenă, sînt solubile în acizi minerali, dar sulfura de mercur, neagră, se dizolvă numai în apă regală.

Toate trei metalele formează foarte ușor *aliaje* între ele și cu alte metale. Aliajele mercurului se numesc *amalgame*.

De la Zn, Cd și Hg se cunosc *sărurile oxigenate*: *azotați, sulfați, acetați, carbonați*. Sulfatul de zinc, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ este izomorf cu sulfatul de magneziu, dar sulfatul de cadmiu are compoziția $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$.

Scanned with OKEN Scanner

12.

NOȚIUNI DE CHIMIA ȚIȚEIULUI

12.1. ȚIȚEIUL ȘI GAZELE NATURALE

Dintre zăcămintele fosile, bogate în carbon, formate în cursul epocilor geologice din plante și animale se disting două mari clase: *cărbunii de pămînt și bitumenele*.

Prin bitumene se înțeleg amestecuri de substanțe organice, de obicei de culoare neagră, solide, semisolide, lichide sau gazoase care se găsesc în scoarța pămîntului, îmbibate în roci anorganice (șisturi bituminoase, argile bituminoase).

În funcție de materia organică, care a stat la baza formării *depozitelor de bitumene*, acestea se împart în: *gaze naturale, țițeiul sau petrolul brut, asfaltul natural, ceara de pămînt sau ozocherita*.

Bitumenele sînt constituite din substanțe organice, în care cea mai mare parte sînt hidrocarburi. Spre deosebire de cărbunii de pămînt pentru care compoziția elementară arată un conținut mai mare de carbon față de hidrogen (raportul C% /H% este mai mare de 10, chiar pentru cărbunii săraci), pentru bitumene raportul C/H este mai mic de 10, iar conținutul de compuși ce conțin oxigen, sulf sau azot este în general mai redus.

Gazele naturale. Denumirea de gaze naturale este dată gazelor ce provin din scoarța terestră. Denumirea nu se atribuie gazelor ce însoțesc zăcămintele de petrol (gaze de sondă sau gaze petroliere) și nici gazelor ce apar în zonele vulcanice active. Spre deosebire de petrol, compoziția gazelor naturale este simplă, în sensul că ele conțin de obicei un număr redus de componenți. Pe de altă parte *compoziția* gazelor naturale poate să difere fundamental. De exemplu, gazele naturale din *țara noastră* sînt constituite aproape exclusiv din *metan*, pe cînd *altele pot conține și cantități apreciabile* din alte hidrocarburi parafinice inferioare (*omologii metanului*: etan, propan, butan), împreună cu CO_2, H_2S, N_2 etc. Se cunosc gaze care au drept component principal dioxidul de carbon sau azotul.

Deosebirile mari ce se constată în compoziția diferitelor gaze naturale, conduc la părerea că există deosebiri tot atît de mari și în modul de formare (nu există o teorie general acceptată privind originea gazelor naturale).

Țițeiul (petrolul). Dintre bitumene cea mai mare importanță economică o prezintă țițeiul sau petrolul brut.

La temperatura obișnuită țițeiul este un *lichid de culoare neagră, cu reflexe roșii-verzi*. Este *insolubil în apă*, este *vîscos* și are *densitatea mai mică decît a apei*.

Scanned with OKEN Scanner

În zăcămînt țițeiurile conțin hidrocarburi gazoase dizolvate, care prin ridicarea la suprafață, în condiții de presiune mai redusă decît în zăcămînt, sînt eliberate ca *gaze petroliere*.

După conținutul de hidrocarburi saturate solide (hidrocarburi parafinice superioare) țițeiurile se împart de obicei în *țițeiuri parafinoase, neparafinoase și semiparafinoase*.

Țițeiurile parafinoase conțin 4 — 14% hidrocarburi solide (ceruri), care la temperatura obișnuită se separă sub formă de cristale, țițeiul căpătînd aspectul unei paste fluide. Temperaturile de congelare ale acestor țițeiuri sînt ridicate, iar greutățile specifice reduse (0,750 — 0,850 la 20°C).

Țițeiurile neparafinoase conțin ceruri de petrol în cantități mult mai mici (0,2 — 1%), care nu depășesc limita de solubilitate, chiar la rece. Temperaturile lor de congelare sînt coborîte, iar greutățile specifice mai mari (0,870 — 0,940 la 20°C).

Țițeiurile semiparafinoase conțin parafină: 1,2 — 2,5%, iar densitatea 0,850 — 0,870.

Compoziția elementară a țițeiurilor arată că în general 95 — 98% în greutate este datorată carbonului și hidrogenului (83 — 86% C și aproximativ 13% H), restul pînă la 100% datorîndu-se oxigenului, sulfului și azotului (de obicei 1 — 2%).

Această compoziție elementară dovedește că țițeiul este format în cea mai mare parte din hidrocarburi și într-o măsură redusă și din alte substanțe organice ce conțin funcțiuni cu oxigen, sulf și azot.

Hidrocarburile ce constituie țițeiul pot fi de cele mai variate tipuri. În mod obișnuit, țițeiul conține *hidrocarburi saturate aciclice* (hidrocarburi parafinice) și *ciclice* (cicloparafinice sau naftene), precum și *hidrocarburi aromatice*. În petrolul brut nu se găsesc hidrocarburi nesaturate etilenice sau acetilenice, care avînd o stabilitate mai redusă nu se conservă în condițiile de zăcămînt.

Toate petrolurile conțin toate trei clasele de hidrocarburi (parafinice, naftenice și aromatice), dar proporția în care apar diferă mult de la un petrol la altul, sau între fracțiunile aceluiași țiței.

12.2. DOVEZI CHIMICE PRIVIND ORIGINEA ȚIȚEIULUI

Dintre diversele teorii care au încercat explicarea originii țițeiului, două au jucat un rol mai important: *teoria originii anorganice și teoria originii organice*, ultima fiind în prezent aproape unanim acceptată.

Ipoteza asupra originii anorganice. În urma studiilor lui Berthelot, dezvoltate de Mendeleev *teoria originii minerale a petrolului* adoptată de ei are la bază ideea că țițeiul s-a format din transformarea hidrocarburilor ce au rezultat din unele substanțe anorganice:

— dioxid de carbon redns cu hidrogen:

$$2CO_2 + 5H_2 \rightarrow C_2H_2 + 4H_2O$$

— reacția carburilor metalice cu apa, cu formare de acetilenă sau metan:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + HC \equiv CH$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

Scanned with OKEN Scanner

— cărbunele în reacția cu apa, la temperatură ridicată, formează așa-numitul gaz de sinteză; acesta, în prezența catalizatorilor existenți în sol (asemănător cu cei folosiți în laborator la sinteza Fischer-Tropsch) conduce la hidrocarburi. Hidrocarburile simple obținute pot reacționa între ele, conducînd la toți compușii hidrocarbonați existenți în țiței.

$$C + H_2O \xrightarrow{t^\circ C} CO + H_2 \text{ (Gaz de sinteză)}$$

Teoria originii anorganice a țițeiului este infirmată de unele constatări de ordin chimic sau geologic. Astfel, țițeiul conține în afară de hidrocarburi și compuși cu oxigen, sulf și azot, cu structuri asemănătoare cu cele întîlnite în regnul vegetal sau animal. De asemenea, fracțiunile grele din țiței prezintă izomerie optică. Aceasta se datorește faptului că moleculele lor au o structură nesimetrică, asemănătoare unor substanțe de origine vegetală sau animală.

De mare importanță este și faptul că țițeiul se întîlnește, de obicei, în roci sedimentare (roci primare), ceea ce sugerează o legătură între depunerile de material biologic și procesul de formare a petrolului. Țițeiurile sînt însoțite întotdeauna de ape sărate de origine marină, ce reprezintă resturi de ape din mările în care s-au format rocile sedimentare.

Ipoteze asupra originii organice. Unul dintre primii autori ai *teoriei originii organice* a fost Lomonosov, o fundamentare mai completă fiind dată mai tîrziu de Engler și Höffer. Potrivit acestei teorii, țițeiul s-a format dintr-un nămol abundent provenit, în cea mai mare parte, din viețuitoare microscopice (plancton) și mai puțin din animale depuse pe fundul mărilor și oceanelor. Apa la adîncimi mari este lipsită de oxigen și conține probabil hidrogen sulfurat (pe fundul Mării Negre și astăzi se găsește H_2S). Din această cauză, putrezirea oxigenată normală (care duce la CO_2, H_2O, NH_3) nu a mai fost posibilă, ci materialul organic a suferit întîi transformări biologice, sub acțiunea unor bacterii anaerobe și apoi transformări chimice lente, catalizate poate de rocile înconjurătoare.

În procesul de putrefacție rapidă, la care este supus materialul biologic depus pe fundul mărilor sînt atacați hidrații de carbon și proteinele, formîndu-se sapropelul, care rezistă mai bine proceselor biochimice. Sapropelul suferă apoi procese lente de hidrogenare, provocate tot de bacterii, sau transformări chimice lente sub acțiunea catalitică a aluminosilicaților naturali (din roci). Aceste transformări se referă (după Frost, Brooks, Nenițescu) la reacțiile catalitice de izomerizare, ciclizare și aromatizare, alchilare și disproporționare a hidrocarburilor, conducînd la marea varietate de hidrocarburi din țiței.

În favoarea teoriei originii organice a petrolului pledează în afara marii varietăți de hidrocarburi și substanțele organice cu oxigen, azot și sulf, toate formate ca urmare a diversității substanțelor ce intră în materialul biologic.

De asemenea, în petrol au fost identificate substanțe optic active și substanțe organice cu structuri complicate ce conțin azot (porfirine), înrudite cu substanțe din regnul vegetal (clorofila) sau animal (hemina).

Ca argumente geologice, zăcămintele primare de petrol conțin întotdeauna roci sedimentare, în care prezența sapropelului este posibilă.

Țițeiul format a suferit în timp migrări și de asemenea unele schimbări de compoziție. Unii cercetători consideră că în procesul de constituire a țițeiului, țițeiurile naften-aromatice s-au transformat în țițeiuri parafinoase, astfel că țițeiurile parafinoase sînt cele de vîrstă mai mare.

Scanned with OKEN Scanner

Caracterizarea țițeiului se poate face prin *mărimi de interes tehnologic.*

1. Curbele de distilare sînt curbele care reprezintă *cantitatea procentuală de distilat, în funcție de temperatură.*

Determinarea curbei de distilare a țițeiului servește la cunoașterea potențialului în diferite fracții și deci la aprecierea posibilităților de valorificare a unui țiței. Pentru ca rezultatele acestor determinări să poată fi comparate, curbele de distilare se trasează în condiții de lucru date și cu aparatură convențional stabilită. În figura 12.1 sînt reprezentate principalele curbe de distilare trasate pentru o benzină. *Curba P.R.F.*, adică curba punctelor reale de fierbere se obține prin distilarea fracționată a țițeiului cu o coloană de fracționare anumită și în condițiile de lucru descrise de metodă. *Curba de distilare STAS* se realizează într-o instalație cu dimensiuni standard, fără coloană de fracționare.

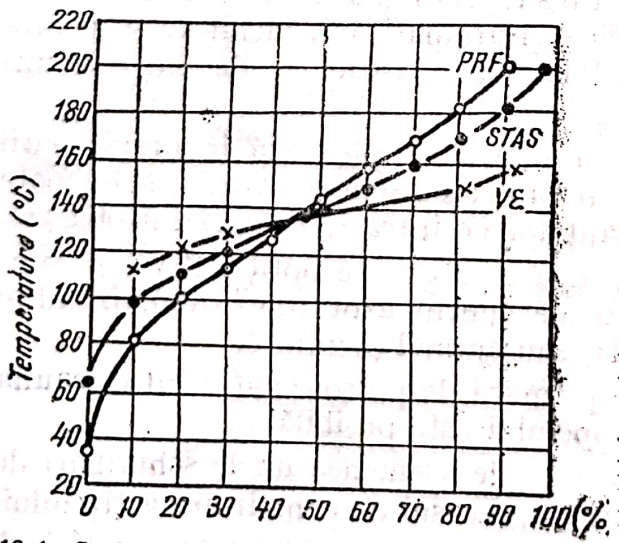
Curba V.E., adică curba de vaporizare în echilibru se trasează aducînd produsul la o anumită temperatură fără eliminarea vaporilor din instalație. Vaporii sînt condensați după ce se atinge un anumit echilibru vapori-lichid la o temperatură dată. Curba *V.E.* reproduce condițiile de lucru la unele instalații industriale.

2. Conținutul în ceară a țițeiurilor. *Țițeiurile parafinoase sau ceroase* au un conținut mai mare de 2% ceară de petrol, care la temperatura normală rămîne nedizolvată în țiței.

Țițeiurile neceroase sînt acelea cu un conținut mai mic de 1% ceară de petrol. *Țițeiul semiparafinos* are un conținut de 1,2 — 2,5 % ceară, iar *țițeiul neparafinos* un conținut de 0,2 — 1%.

Componenții principali ai cerurilor de petrol sînt *hidrocarburile normal-parafinice și izoparafinele superioare,* cu molecule ce conțin peste 18 — 20 atomi de carbon.

Ceara de petrol separă ca produse industriale *parafina și cerezina.* Parafina cu temperatura de topire cuprinsă între 42 — 75°C, este formată în principal din normal-parafine, iar densitatea este cuprinsă între 0,860 și 0,930.



12.1. Curbele *PRF*, STAS și *VE* ale unei benzine.

Ceara de petrol sub denumirea de cerezină conține în majoritate hidrocarburi izoparafinice.

Cerezina are densitatea ceva mai mare decît parafina și, de asemenea, temperaturi de topire mai ridicate (60 — 90°C).

În categoria cerezinelor intră și *ceara de rezervoare* și *ceara de conducte* (de tubing). Toate sînt ceruri microcristaline, cu mase moleculare relativ mari. Ele se depun în conductele de transport sau în rezervoarele de depozitare, iar separarea lor prin filtrare se face greu.

Cunoașterea conținutului de ceară a țițeiului este necesară atît pentru stabi-

Scanned with OKEN Scanner

lirea condițiilor de transport prin conducte și pentru depozitare, cît și pentru aprecierea calității țițeiului și a sortării lui, în vederea prelucrării.

3. Conținutul în sulf. *Sulful este un element nedorit în țiței*, deoarece combinațiile sale pot avea *acțiune corozivă asupra instalațiilor de extracție sau prelucrare*. De asemenea, în unele procese catalitice la prelucrarea țițeiului, compușii cu sulf au efecte de *otrăvire asupra catalizatorilor*.

Țițeiurile românești sînt considerate sărace în sulf sau nesulfuroase, avînd în general un conținut sub 0,2% sulf.

Alte țițeiuri sînt mai bogate în sulf, putînd ajunge la un conținut de pînă la 5% (URSS, Mexic).

Gazele de sondă au de obicei sulf sub 0,5 g/Nm³, dar acesta provoacă mari dificultăți prin corodarea burlanelor, țevilor de extracție și a altor instalații.

4. Densitatea țițeiului. *Densitatea hidrocarburilor deci și densitatea țițeiului* depinde de: *natura hidrocarburilor și proporția* dintre hidrocarburile parafinice, naftenice și aromatice și *numărul de atomi de carbon* din moleculele diverselor fracții.

Funcție de natura hidrocarburilor densitatea crește în ordinea:

$$\rho \text{ Parafine} < \rho \text{ Naftene} < \rho \text{ Aromate.}$$

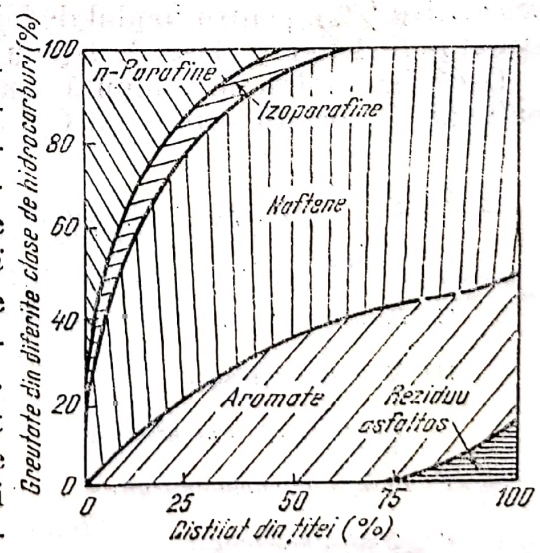
Hidrocarburile cu număr mic de atomi de carbon în moleculă sînt mai volatile, conținutul de produși volatili, micșorînd densitatea țițeiului. Un conținut ridicat de rășini și compuși asfaltici duce dimpotrivă la o creștere a densității.

Determinarea densității țițeiului dă posibilitatea caracterizării lui sumare, în vederea sortării pentru prelucrare. *Densități mici*, indică o *natură parafinoasă* a țițeiului, iar *densitățile mari* indică un *țiței naften-aromatic*. Cunoașterea densității este necesară și pentru exprimarea cantităților de petrol extrase, transportate sau depozitate, în unități de greutate (tone, vagoane) fără cîntărire, măsurînd numai volumul.

5. Caracterizarea chimică a țițeiului. O reprezentare procentuală a hidrocarburilor din diferite clase funcție de procentul de distilat din țiței este o caracterizare mai aprofundată a țițeiului.

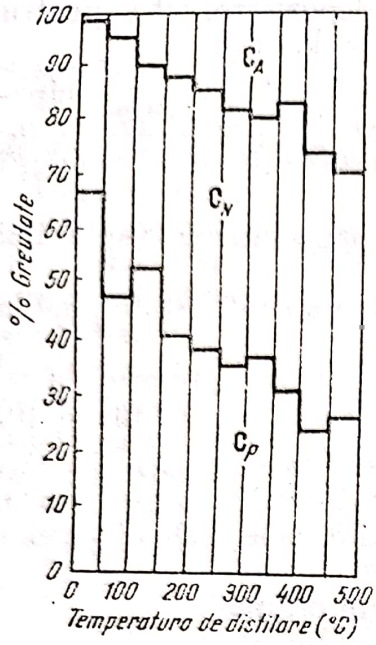
Caracterizarea chimică se efectuează prin separarea țițeiului *prin distilare fracționată și stabilirea compoziției chimice pe fracțiuni* (fig. 12.2). Ea se limitează la *fracțiile inferioare (benzine)* cu intervalul de fierbere de pînă la 200°C, prin separarea și caracterizarea hidrocarburilor individuale obținute. Pentru *fracțiunile medii* ce cuprind *petrolul și motorina* (200 — 300°C) și *fracțiunile superioare* (cu temperaturi de fierbere peste 300°C), *moleculele* existente sînt *mult mai complexe*, astfel că se aplică metode de analiză pe grupe structurale (carbon parafinic, cicluri naftenice, cicluri aromatice).

Se vede că primele fracțiuni de distilat sînt mai bogate în hidrocarburi parafinice și izoparafinice, cu puncte de fierbere mai coborîte, iar ultimele fracții conțin naftene și aromate. Reziduul asfaltos reprezintă aproximativ 20% în greutate.



12.2. Compoziția chimică a unui țiței neparafinos.

Scanned with OKEN Scanner



12.3. Distribuția carbonului pe diferite structuri ale fracțiilor pînă la 500°C.

Deoarece multe hidrocarburi din țiței au un caracter mixt, ca de exemplu, alchil-aromatice sau naften-aromatice care conțin atomi de carbon din cicluri aromatice C_A, din cicluri saturate C_N și hidrocarburi alifatice C_P (carbon parafinic), fracțiile de țiței sînt caracterizate chimic pe grupe structurale (fig. 12.3).

Se vede că la temperaturi de sub 100°C, în fracțiile petroliere există cantități aproximativ egale de carbon parafinic și naftenic, iar la temperaturi mai ridicate, procentul de carbon aromatic crește, în măsură aproape egală scăzînd carbonul parafinic.

12.4. CLASIFICAREA ȚIȚEIURILOR

Apariția diverselor modalități de *clasificare a țițeiului* este *legată atît de necesitățile practice* (sortare și prelucrare), cît și de dorința de a stabili *corelații între compoziția și proprietățile țițeiului*. În industria petrolieră se folosește o *clasificare tehnologică*, funcție de densitatea țițeiului și de proprietățile diferitelor fracții obținute la distilare. După aceste criterii țițeiurile se împart în *țițeiuri parafinoase, semiparafinoase și neparafinoase*.

1. *Conținutul procentual de ceară* împarte țițeiul în: *ceros* (ceară $\geqslant 2\%$) și *neceros* (ceară $\leqslant 2\%$).

2. *Conținutul procentual de rășini și asfaltene* (r), definește un țiței *puțin rășinos* ($r < 10\%$), *rășinos* ($r = 10 - 25\%$), sau *asfaltos* ($r \geqslant 25\%$).

3. *Conținutul procentual în sulf* (s) definește un *țiței nesulfuros* pentru $s < 0{,}5\%$ și un *țiței sulfuros*, cînd $s > 0{,}5\%$.

Clasificarea carpatică a țițeiului după C. Creangă (1961) caracterizează țițeiul atît prin *natura chimică a fondului de hidrocarburi* conținute, exprimată *prin indici structurali*, cît și prin *indici de calitate*. Indicii structurali sînt caracterizați prin *procentul de carbon parafinic* ($C_P^t\%$), *naftenic* ($C_N^t\%$) și *aromatic* ($C_A^t\%$), pentru fondul de hidrocarburi al țițeiului. Prin urmare, indicii structurali definesc clasa de țițeiuri.

Dacă într-o fracție anumită conținutul procentual de carbon parafinic, naftenic și aromatic este notat $C_P^f\%$, $C_N^f\%$, $C_A^f\%$, iar randamentul fracției res-

Tabelul 12,1.

Grupe de țițeiuri în clasificarea „carpatică"

I. *Parafinice:*	$C_P^t\% > 72\%$;	
II. *Parafin-naftenice:*	$C_P^t\% > 50\%$;	$C_P^t\% + C_N^t\% > 90\%$
III. *Parafin-aromatice:*	$C_P^t\% > 50\%$;	$C_P^t\% + C_A^t\% > 90\%$
IV. *Parafin-naften-aromatice:*	$C_P^t\% > 50\%$;	$C_N^t\% > C_A^t\% > 10\%$
V. *Parafin-aromato-naftenice:*	$C_P^t\% > 50\%$;	$C_A^t\% > C_N^t\% > 10\%$
VI. *Naften-aromatice:*	$C_P^t\% < 50\%$;	$C_N^t\% > C_A^t\%$
VII. *Aromato-naftenice:*	$C_P^t\% < 50\%$;	$C_A^t\% > C_N^t\%$

Scanned with OKEN Scanner

pective în raport cu totalitatea hidrocarburilor conținute în țiței este notat cu *Rf*, atunci indicii structurali ai țițeiului se calculează: $C_P^t\% = \Sigma\, C_P^f\% \cdot Rf/100$; $C_N^t\% = \Sigma\, C_N^f\% \cdot Rf/100$; $C_A^t\% = \Sigma C_A^f\% \cdot Rf/100$. Folosind acești indici structurali clasificarea carpatică împarte țițeiurile în șapte clase de bază (tabelul 12.1).

În cadrul fiecărei clase, există mai multe grupe de țițeiuri funcție de indicii de calitate, ce definesc grupe de țițeiuri ca subdiviziuni ale claselor.

12.5. DERIVATELE ȚIȚEIULUI

Noțiunea de *derivat de țiței* are un sens istoric. Deși cunoscut încă din antichitate, țițeiul a fost folosit în cantități mari abia la sfîrșitul secolului al XIX-lea. Derivatele din țiței trebuie să satisfacă astăzi cerințele de combustibili, carburanți, de uleiuri lubrefiante și, de asemenea, să asigure necesarul de materii prime pentru industria petrochimică.

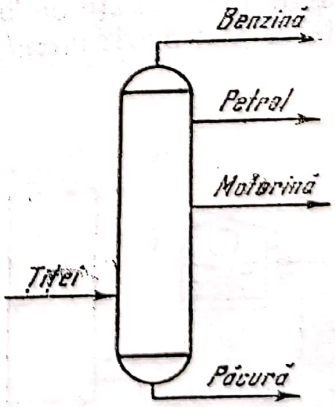
12.5.1. DERIVATELE DE ȚIȚEI OBȚINUTE PRIN PRELUCRAREA PRIMARĂ

Prelucrarea primară a țițeiului se realizează *prin distilare fracționată*, în instalații de distilare cu fracționare continuă.

Înainte de a fi distilate țițeiurile sînt supuse unor *tratamente preliminare* pentru îndepărtarea apei, a impurităților minerale și a hidrocarburilor gazoase (C_3 și C_4) dizolvate în țiței.

Prin distilare la presiune atmosferică a țițeiului se obțin ca derivate principale: *benzina, petrolul, motorina și păcura* (în reziduu). Coloanele în care are loc distilarea atmosferică a petrolului brut (fig. 12.4) au un număr mare de talere, pe care au loc procese concomitente de fierbere și condensare. Vor fi vaporizați componenții mai volatili și vor înainta spre vîrful coloanei.

Componenții mai puțin volatili vor avea un circuit invers, de sus în jos de la partea mai rece a coloanei spre partea cu temperatura mai ridicată. Dacă numărul de talere a fost bine calculat, la *vîrful coloanei* se obține *benzina*, de pe *unul din talerele superioare* se scoate *petrolul*, apoi *motorina și în partea inferioară* a coloanei (*blaz*) *se scoate păcura*. Derivatele țițeiului obținute prin distilare atmosferică (instalația *DA*) vor prezenta anumite caracteristici, funcție de natura materiei prime (a țițeiului) și de condițiile de separare.



12.4. Derivatele țițeiului obținute prin distilare atmosferică.

Benzina *este fracția care distilă între* 30—40°C și 200°C. În funcție de necesități, fracțiile sînt prinse între anumite temperaturi, obținîndu-se următoarele *varietăți de benzine*: *benzina de avion* 40—170°C; *benzina auto* 30—200°C; *benzina ușoară de extracție* 60—115°C; *benzina grea de extracție* (White-Spirit) 140—200°C.

Petrolul, fracția următoare de la distilarea țițeiului are temperatura inițială de fierbere 200°C și temperatura finală de 270°C—300°C.

Scanned with OKEN Scanner

Sortimentele principale de petrol sînt:

— *petrolul lampant*, obținut din țițeiuri parafinoase, deci cu puține hidrocarburi aromatice; arde cu puțin fum, astfel că se poate folosi pentru iluminat și încălzit;

— *petrolul de motoare* (sau petrol tractor) se obține din țițeiuri neparafinoase și se folosește drept carburant în motoarele cu raport de compresie scăzut;

— *petrol special* pentru motoarele cu reacție, cu temperatură de congelare scăzută (în jur de — 60°C), obținut din țițeiuri selecționate și uneori folosindu-se metode de fabricație speciale.

Motorina este derivatul cu limitele de fierbere 240 — 375°C, folosit drept carburant în motoarele Diesel.

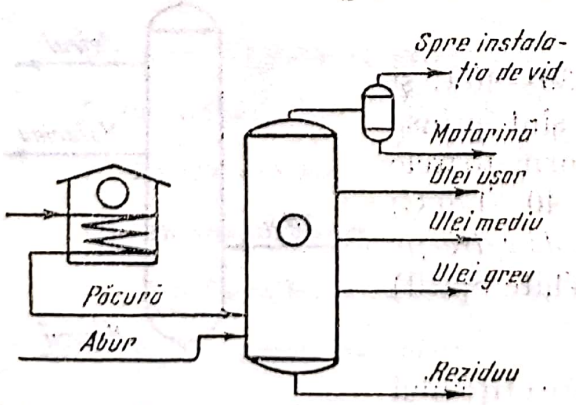
Datorită faptului că la temperaturi ridicate se pot produce descompuneri termice, distilarea fracționată la presiunea atmosferică este condusă la țițeiurile parafinoase pînă la temperaturi de numai 320 — 330°C, iar la țițeiurile neparafinoase chiar la temperaturi mai coborîte, ce nu depășesc în general 300°C.

Motorina, cu limitele de distilare 240 — 375°C rezultă din amestecarea ultimei fracții distilată la presiunea atmosferică (produsul de coadă de la instalația *DA*) cu fracția de vîrf obținută la distilarea în vid a păcurii, în instalația *DV* de distilare fracționată în vid. Motorinele obținute din țițeiuri parafinoase au proprietăți antidetonante bune, astfel încît cu toate că au temperaturi de congelare ridicate (0° la 5°C) sînt cele preferate pentru motoarele Diesel.

Păcura este fracția reziduală de la distilarea atmosferică a țițeiului. În funcție de natura țițeiului se obțin următoarele categorii de păcură: *păcură parafinoasă* cu temperaturi de congelare foarte ridicate ce depășesc +20°C; *păcură semiparafinoasă* cu punctul de congelare între +20° și — 15°C; *păcură neparafinoasă* cu punct de congelare sub —15°C.

În afară de utilizarea drept combustibil de focare, sau chiar de carburant în motoarele grele, păcura este *materie primă în procesele de descompunere termică sau termo-catalitică*, cu formare de produse albe: *benzină, petrol, motorină*.

O altă modalitate de valorificare superioară a păcurii se realizează prin *distilarea la presiune scăzută cu obținere de motorină și uleiuri lubrifiante*. Păcurile parafinoase folosite de obicei pentru fabricarea de uleiuri sînt preîncălzite și apoi se introduc în coloana de fracționare, legată la o instalație de vid. În aceste instalații de distilare în vid se obține la *vîrful coloanei motorina*, iar la anumite distanțe de la vîrf, se obțin *fracțiunile de ulei* cu viscozități din ce în ce mai mari: *uleiul ușor, mediu și greu* (fig. 12.5), iar din blaz se scoate un *reziduu*. Vaporii de apă introduși au rolul de a reduce presiunea parțială a vaporilor componenților, servind totodată ca antrenant.



12.5. Schema de distilare a păcurii la presiune redusă.

Uleiurile comerciale se obțin prin amestecarea diferitelor fracțiuni distilate, în anumite proporții, astfel încît uleiul să corespundă condițiilor de viscozitate și de congelare dorite.

Din reziduul de la distilare în vid, prin dezasfaltare, se obține *asfaltul*, care apoi prin procese de oxidare poate conduce la *bitumen*.

Scanned with OKEN Scanner

12.5.2. VALORIFICAREA SUPERIOARĂ A UNOR PRODUSE DE LA PRELUCRAREA PRIMARĂ A ȚIȚEIULUI

Transformările chimice în cursul proceselor termice și termo-catalitice permit prelucrarea petrolului brut și a derivatelor lui, cu o eficiență mult sporită.

Prin diverse procedee de prelucrare se urmăresc în principal obiectivele:

— *valorificarea superioară a produselor excedentare* de la prelucrarea primară a țițeiului. Exemplu: cracarea termică sau termo-catalitică a păcurii;

— *îmbunătățirea calităților unor produse obținute la prelucrarea primară.* Exemplu: reformarea catalitică a benzinelor;

— *obținerea de materii prime pentru industria petrochimică.* Exemple: obținerea etilenei la piroliza propanului, a butenelor și butadienei prin dehidrogenarea butanului, obținerea de produse petrochimice prin procese de oxidare a hidrocarburilor etc.

Valorificarea superioară a păcurii se realizează prin *cracare termică* sub acțiunea căldurii sau prin *cracare termo-catalitică* prin acțiunea concomitentă a căldurii și a catalizatorilor. Prin ruperi ale lanțului de atomi de carbon, se poate ajunge la produse albe: *benzină*, *petrol* și *motorină*, cu o valoare economică mai ridicată decît aceea a păcurii.

Transformările chimice care au loc *la cracare depind* de *condițiile de lucru*, în primul rînd de *temperatură* și de *timp*. La cracarea păcurii se folosesc temperaturi de 450 — 500°C, factorul hotărîtor fiind *timpul de reacție*.

Dacă *timpul de reacție este foarte scurt*, are loc o *cracare de reducere a viscozității*, ca urmare a formării de *ulei*, *motorină* și de ceva *benzină*.

În cazul unui *timp mai mare de reacție*, procesul se numește *cracare pînă la reziduu*, cu formare de *motorină*, *benzină* și cantități mici de *gaze*. În condițiile unui *timp de reacție îndelungat*, procesul poartă numele de *cracare pînă la cocs* (fig. 12.6) cu formare de *benzină*, *gaze* și *cocs*.

Pentru cracare sînt preferate păcurile parafinoase, mai bogate în hidrogen, care conduc la o cantitate mai mare de benzine.

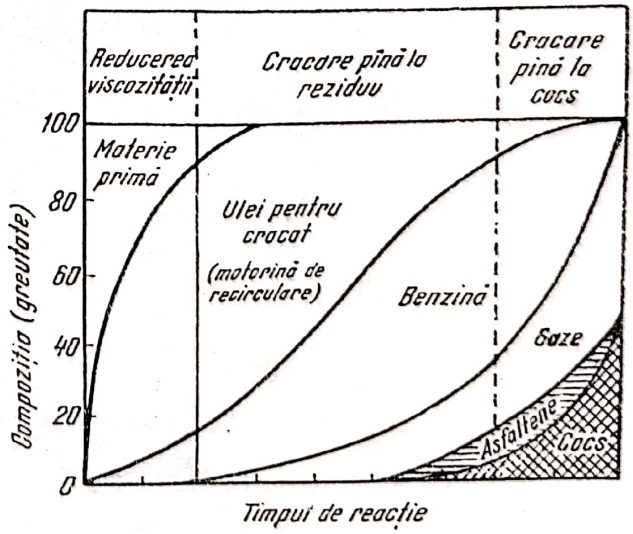
Îmbunătățirea calităților unor produse de la prelucrarea primară se realizează în procesul de *reformare catalitică a benzinelor*.

Prin aceasta se urmărește *îmbunătățirea cifrelor octanice ale benzinelor*, obținute la distilarea primară a țițeiului ($CO = 50—70$).

În procesul de reformare catalitică, benzina la temperaturi de 450 — 530°C este trecută peste catalizatori de oxid de molibden, oxid de crom, oxid de nichel sau pe bază de platină.

Hidrocarburile din benzina de alimentare a instalației de reformare, suferă reacții chimice: de *aromatizare* prin dehidrogenarea cicloparafinelor, reacții de *izomerizare* a *n-alcanilor* sau reacții de *dehidrociclizare* cu formare de aromate.

Consecința îmbogățirii benzinei în izoparafine și hidrocarburi aromatice, este aceea că *benzinele reformate au cifre octanice mai ridicate* (85 — 90).

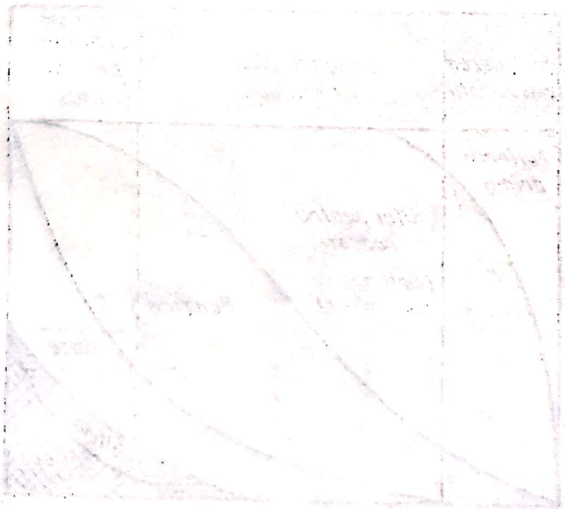


12.6. Procese de cracare a păcurii.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. S. Ashcroft și G. Beech. *Inorganic Thermodynamics*. van Nostrand Reinhold Ltd, New York, 1973.
2. N. Akhmetov. *Ionrganic Chemistry*. Mir Publishers, Moscow, 1973 (traducere din rusă).
3. V. și H. Bednar. *Chimie fizică generală*. București, Editura didactică și pedagogică, 1978.
4. E. Beral și M. Zapan. *Chimie anorganică*. Editura tehnică, București, 1977.
5. E. Chifu, *Chimie coloidală*. București, Editura didactică și pedagogică, 1969.
6. F. A. Cotton și G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, Third Edition, 1972.
7. H. J. Emeleus și A. G. Sharpe. *Advanced Inorganic Chemistry and Radiochemitry*, vol. 1, Academic Press, New York, 1959.
8. R. B. Heslop și P. L. Robinson. *Inorganic Chemistry*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1967.
9. V. Kireev. *Physical Chemistry*, Ed a II-a, 1974 (traducere din rusă).
10. L. Literat, *Chimie Generală*. Editura didactică și pedagogică, București, 1975.
11. C. Macarovici. *Chimie Anorganică, metale*. Editura tehnică, București, 1972.
12. B. V. Necrasov. *Curs de Chimie Generală*, Ed. a II-a, Editura tehnică, București, 1960.
13. D. Negoiu. *Tratat de Chimie Anorganică*, vol. II. Editura tehnică, București, 1972.
14. C. D. Nenițescu. *Chimie Generală*. Editura didactică și pedagogică, București, 1980.
15. L. Pauling. *Chimie Generală*. București, Editura științifică, 1972 (traducere din engleză).
16. P. Spacu, M. Stan, C. Gheorghiu, M. Brezeanu, *Tratat de Chimie Anorganică*, vol. III. Editura tehnică, București, 1978.
17. M. Stan, *Curs de Chimie Generală*. Centrul de multiplicare al Universității București, 1969.
18. S. Sternberg, O. Landauer, C. Mateescu, D. Geană, T. Vișan. *Chimie fizică*. Editura didactică și pedagogică, București, 1981.
19. A. F. Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford, Clarendon Press, 1962.



Plan editură Nr. 9198
Coli de tipar: 19,50
Bun de tipar: 18. 10. 1982

C. 662 — I. P. „INFORMAȚIA"
Str. Brezoianu Nr. 23—25
București

Scanned with OKEN Scanner